# Grosse carbocyclische Systeme

## [2.2. ...] Metacyclophane und [2.2. ...] (2,7) Phenanthrenophane

Inauguraldissertation
der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von
ROMEO PAIONI
von Robasacco/TI

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag von Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen

Bern, den 26. Juni 1969 Der Dekan: sig. Prof. Dr. K. Huber

Hausdruckerei der CIBA Aktiengesellschaft, Basel
1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

MEINEN LIEBEN ELTERN IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Jenny, spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank für die sachkundige Leitung der vorliegenden Arbeit aus. An den erfreulichen Ergebnissen sowie bei der Ueberwindung entmutigender Resultate waren seine grosse Sachkenntnis und sein tiefes menschliches Verständnis entscheidend beteiligt. Auch Herrn Professor Dr. R. Signer möchte ich für sein stetes Interesse an der Entwicklung dieser Arbeit bestens danken. Der Direktion der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, danke ich für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit.

# I N H A L T S V E R Z E I C H N I S


I. Einleitung und Problemstellung 1

1. Einleitung 1
2. Die Erweiterung des Begriffes der Aromatizität 2
3. MO-Theorie und Aromatizität 3
4. Makrocyclische aromatische Systeme 9
5. Aromatizität in [12] Coronaphen 12
6. Zur Synthese von [12] Coronaphen 14
   a) Bisher untersuchte Synthesemöglichkeiten 15
   b) Eigene synthetische Untersuchungen 17

II. Grosse Ringe der [2.2. ...] Metacyclophanreihe 20

1. Einleitung 20
2. Synthese und Isolierung 22
3. Physikalische Eigenschaften 23
   a) Schmelzpunkte und Ringbildungstendenz 23
   b) IR-Spektren 28
   c) UV-Spektren 28
   d) Massenspektren 29
   e) NMR-Spektren 33
4. Zwei dünnschichteinheitliche Produkte A und B : Catena - Verbindungen? 37

III. [2.2. ...] Metacyclophanpolyene 40

1. Ueber die Reaktion einiger Metacyclophane mit NBS 40
2. [2.2.2.2.2] Metacyclophan-all-trans-pentaen 42
3. Photochemische Versuche zur Dehydrierung von [2.2.2.2.2.2] Metacyclophan-hexaen 44
   a) Theorie zur Photocyclisierung der Stilbene 46
   b) Vorläufige Resultate eigener Untersuchungen 48

IV. [2.2. ...](2,7)Phenanthrenophane 51

1. Einleitung und Nomenklatur 51
2. Synthesen 54
   a) Synthese von 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren 54
   b) Chemischer Beweis für die Stellung der Substituenten in 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren 56
   c) Die Wurtz-Reaktion mit 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren 58
3. Identifizierung der isolierten Verbindungen 60
   a) Zwei neue Makrocyclen 60
   b) Offenkettige Hydrophenanthrenophan-Analoga 64

V. Dehydrierung von 9,10;9',10';9'',10''-Hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan 66

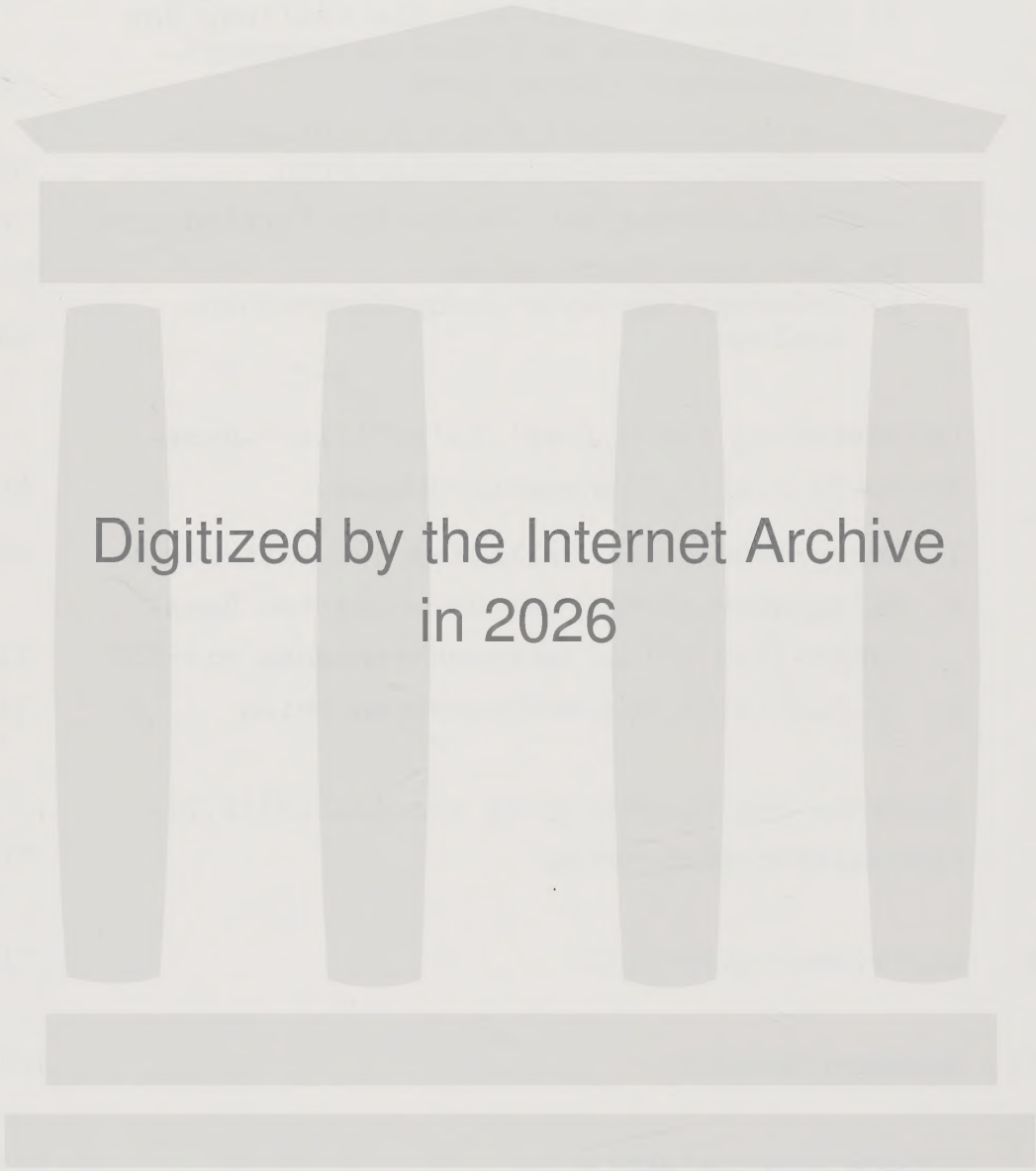
1. Dehydrierung mit Palladium auf Aktivkohle 66
2. Halogenierung und Dehydrierung von Hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan mit NBS 71
3. [2.2.2](2,7) Phenanthrenophan-trien 74

VI. Versuche zur Dehydrierung von [2.2.2](2,7)-Phenanthrenophan-trien 76

VII. Experimenteller Teil 78

VIII. Zusammenfassung 101

IX. Literaturverzeichnis 103


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547616_0031

# I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

## 1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit steht im Rahmen einer grösseren Untersuchung, welche zur Synthese einer neuen Klasse katakondensierter Ringsysteme, der CORONAPHENE (1), führen soll. Fernziel unserer Problemstellung bildete die Synthese von [12]Coronaphen (Fig.1).

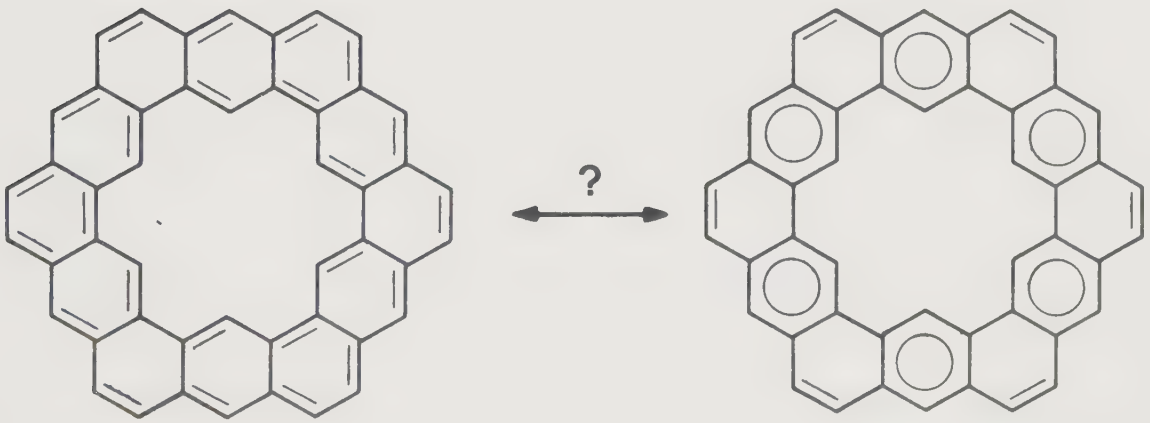



Fig.1

Der Begriff des aromatischen Charakters entstand vor etwa hundert Jahren als eine rein qualitative Aussage, welche sich auf keine physikalische Grundlage stützen konnte (2)(3). Seitdem erfuhr die Theorie der Aromatizität mannigfaltige Wandlungen, die vor allem mit der Entwicklung der Quantenmechanik und mit den Fortschritten in der Synthese neuartiger Verbindungsklassen in Zusammenhang stehen.Heute fällt es sogar schwer, eine eindeutige Definition des aromatischen Charakters herzuleiten.Je nach

den Kriterien die man der Aromatizität zugrunde legt, scheint es berechtigt, einen "aromatischen Charakter", der mehr mit physikalischen Grössen verbunden ist, von einer "aromatischen Reaktivität",die mehr mit dem chemischen Verhalten gewertet wird, zu unterscheiden.

Aus Fig.1 geht offensichtlich hervor, dass die Synthese von [12]Coronaphen primär unter dem Gesichtspunkt der $\pi$- Elektronenwechselwirkung in diesem neuartigen Makrocyclus in Angriff genommen wurde.Es scheint uns deshalb angebracht, die oben erwähnte Erweiterung des Begriffes der Aromatizität aufgrund der neueren Anschauungen in der theoretischen organischen Chemie kurz zusammenzufassen. Dabei soll die Vielfalt der dazugehörigen, in der heutigen Literatur verwendeten Ausdrücke kurz charakterisiert und die in Fig.1 enthaltene Problematik der Aromatizität von [12]Coronaphen diskutiert werden.

## 2. Die Erweiterung des Begriffes der Aromatizität

Die stürmische Entwicklung der Chemie aromatischer Verbindungen um die Jahrhundertwende führte zu einer Anzahl Hypothesen über die Struktur von Benzol und mehrkernigen Aromaten.Die meisten dieser Theorien haben heute nur noch historisches Interesse,so dass für deren Betrachtung auf ausführliche Zusammenfassungen in der Literatur hingewiesen wird (4)(5).

Bald nachdem KEKULE im Jahre 1865 die Hypothese der Cyclohexatrien-Struktur des Benzols vorgeschlagen hatte, wurde der Begriff der aromatischen Verbindungen vorerst auf Benzolderivate, dann auch auf gewisse Heterocyclen ausgedehnt.Dies geschah mehr aufgrund des gemeinsamen chemischen Verhaltens als im Hinblick auf strukturelle Besonderheiten. Eine erste Interpretation der Aromatizität mit Hilfe der Elektronentheorie war die 1925 von ARMIT und ROBINSON (6) postulierte Hypothese, dass "sechs Elek-

tronen im Benzol ein stabiles System bilden, welches für den aromatischen Charakter der Verbindung verantwortlich ist". Mit dieser Theorie waren einerseits die Einführung des Kreises als Symbol für das magische Sextett (II), anderseits die formale Erklärung der aromatischen Stabilität von Systemen, die das Cyclopentadienyl-anion (III) enthalten und das Fehlen aromatischen Verhaltens in Cyclooctatetraen (IV) verbunden.

II

III

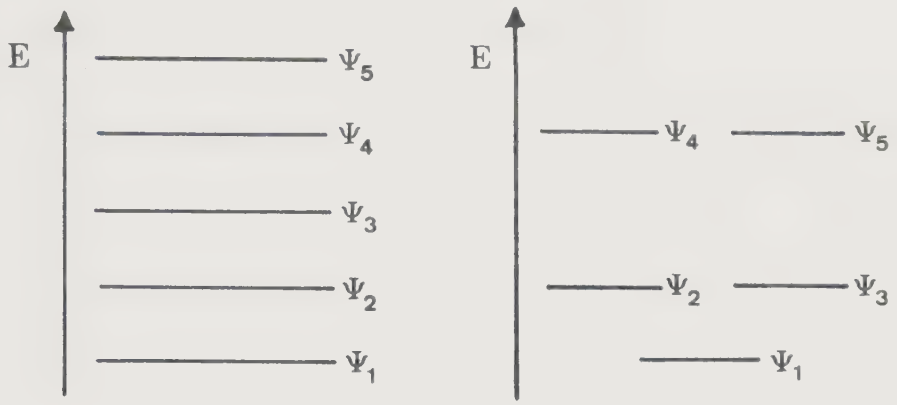
IV

Um 1930 entwickelten sich die ersten exakten Theorien zur Beschreibung der chemischen Bindung auf quantenmechanischer Grundlage. Es war klar, dass die aromatischen Systeme ein besonderes Interesse auf sich zogen. Die zwei wichtigsten Rechenmethoden der Quanten-Chemie, die Valenz-Bindungs-methode (VB) und die Molekülorbital-methode (MO), wurden dabei eingesetzt. Besonders die MO - Theorie, die auf aromatische Verbindungen erstmals von HUECKEL (7) angewandt wurde, ergab völlig neue Aspekte und führte zu einer neuen, physikalischen Definition des aromatischen Zustandes.

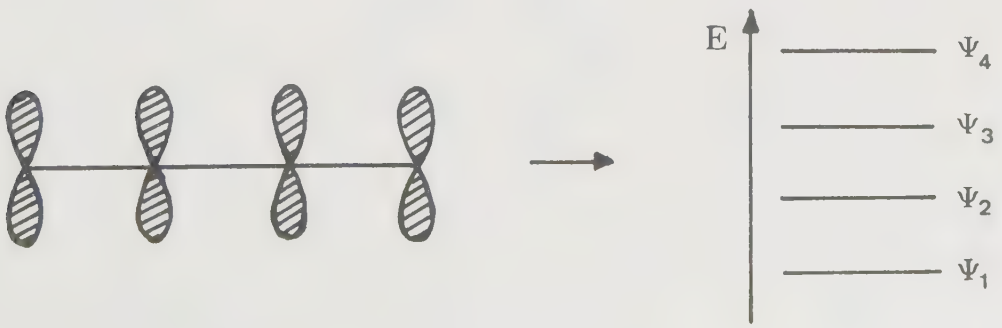
## 3. MO - Theorie und Aromatizität

Die Bewegung eines Elektrons wird als Funktion seiner Koordinaten beschrieben: diese Funktion nennt man O r b i t a l . In der MO - Methode (8) wird angenommen, dass sich ein Elektron in einem Molekül nicht an einer bestimmten Stelle aufhalten muss, sondern dass es sich frei über das ganze Bindungssystem bewegen kann. Das mit einem solchen Elektron verbundene Orbital er-

streckt sich dann über das ganze Molekül. In jedem Orbital besitzt das Elektron eine bestimmte Energie,so dass sich diese Orbitale in ein Energieschema einordnen lassen. Verschiedene Orbitale gleicher Energie nennt man entartet.




In einem Näherungsverfahren, welches aber eine mathematische Behandlung erlaubt, deren Lösung eine besonders brauchbare Form annimmt, wird das Molekülorbital als eine lineare Kombination von Atomorbitalen (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) konstruiert. Dieses Modell wurde in der organischen Chemie erstmals von HUECKEL auf das Benzol-Problem angewandt (daher die Bezeichnung HMO). Bei konjugierten Systemen wird im HMO-Modell das $\sigma$-Skelett mit gewissen vereinfachenden Annahmen vorgegeben, während das $\pi$-Elektronensystem ohne Berücksichtigung von $\sigma$ - $\pi$-Wechselwirkungen separat behandelt wird. Es gilt die R e g e l , dass ein $\pi$-System, welches sich über n Atomorbitale erstreckt, n Molekülorbitale besitzt.



Die Einordnung dieser Orbitale in ein Energieschema erfolgt aufgrund von Berechnungen (Lösung der Wellengleichung des Systems), die mit Symmetriebetrachtungen verbunden sind. Die Energie eines Elektrons in den verschiedenen Orbitalen wird als Funktion der beiden Grössen $\alpha$ und $\beta$ angegeben. $\alpha$ wird als Coulomb'sches Integral bezeichnet und entspricht der Energie des Elektrons im isolierten Atomorbital. $\beta$ wird als Resonanz- oder Bindungsintegral bezeichnet und leitet sich von der Energie eines Elektrons im Feld von zwei Kernen ab. Beide Grössen haben einen negativen Wert, welcher von den jeweils in Betracht stehenden Orbitalen abhängt. Fig.2 zeigt die drei möglichen MO-Orbital-Typen und deren Benennung.

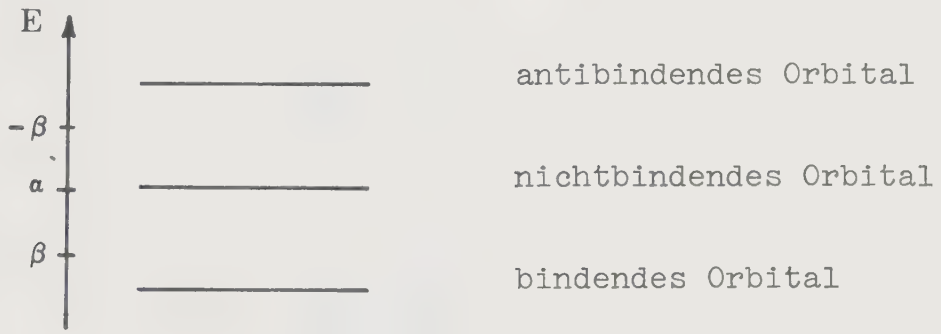
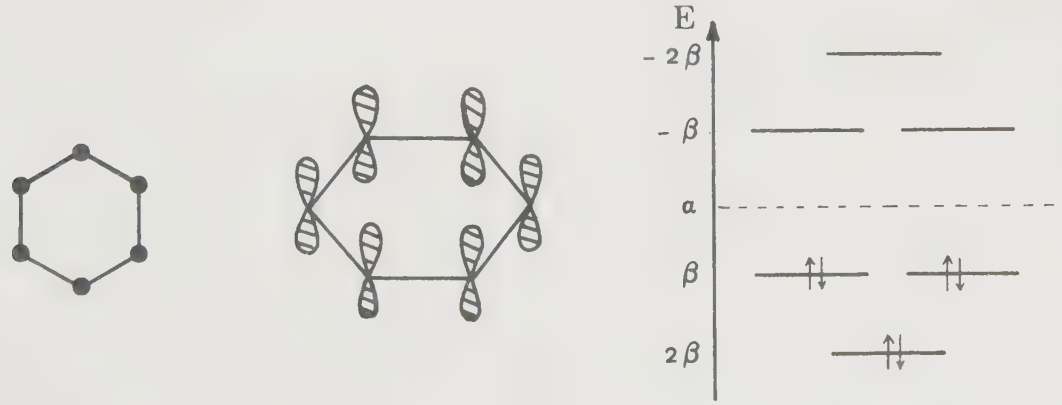



Fig.2

Die Besetzung der Orbitale, beginnend mit den energieärmsten, erfolgt nach dem Pauli-Prinzip und nach der Hund'schen Regel.




σ - Gerüst LCAO-Modell MO-Orbitalschema

Fig.3

Zur Grundkonfiguration eines Moleküls gelangt man durch successive Auffüllung der Orbitale mit Elektronen nach diesen beiden Gesetzen. Fig.3 zeigt den Grundzustand von Benzol.

Ein Elektron, das im $\pi$-Orbital einer isolierten Doppelbindung über zwei Atome delokalisiert ist, besitzt im bindenden Orbital die Energie $\alpha + \beta$. Für Benzol ergibt sich aus Fig.3 die Gesamtenergie $6\alpha + 8\beta$. Das hypothetische, nicht konjugierte Cyclohexatrien würde die Energie $6\alpha + 6\beta$ aufweisen. Die Differenz von $2\beta$ zugunsten von Benzol wird als Resonanz-, Mesomerie-, Konjugations- oder Delokalisierungsenergie bezeichnet (Fig.5).

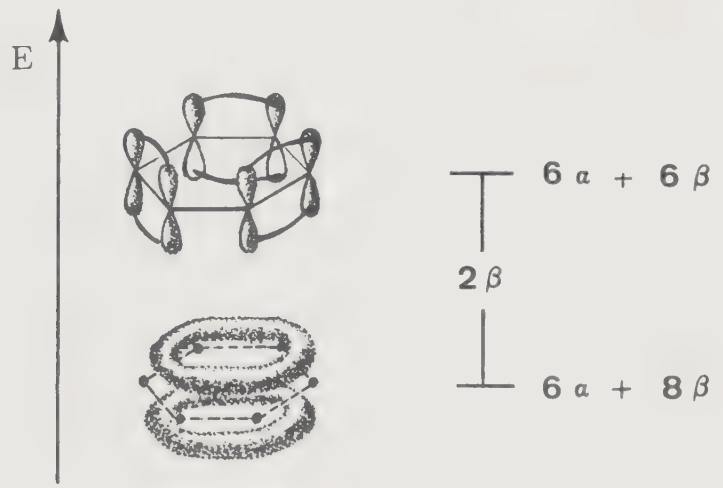
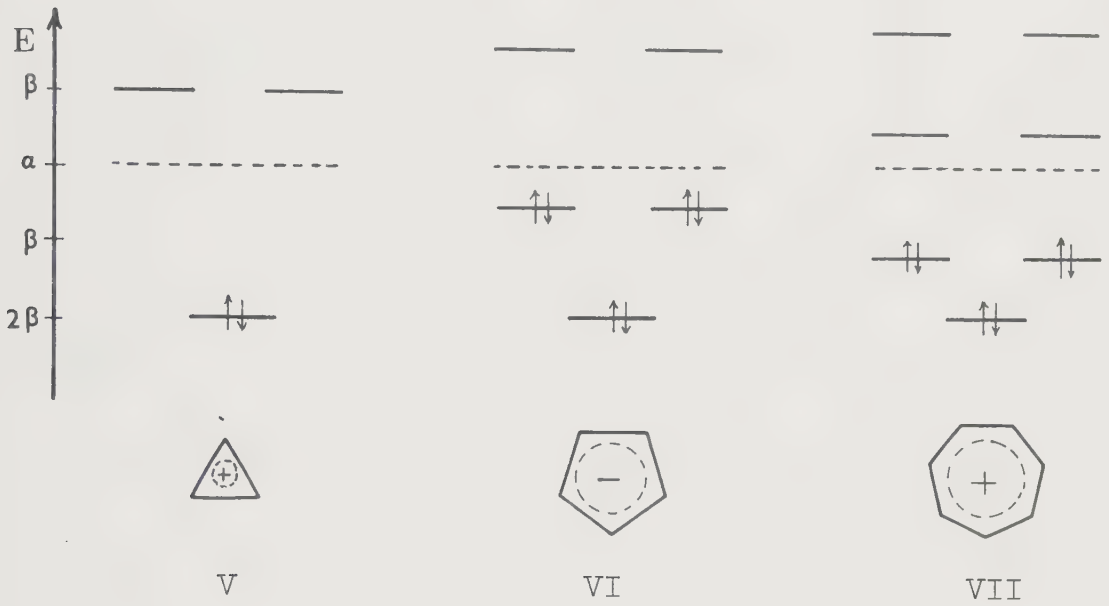



Fig.5

Der aromatische Zustand schliesst die Idee eines ungewöhnlich stabilen $\pi$-Elektronensystems ein. Diese Stabilität ist nach der MO-Theorie gewährleistet, wenn alle bindenden Orbitale doppelt besetzt und alle antibindenden leer sind (abgeschlossenes System) und das System eine hohe Resonanzenergie aufweist.

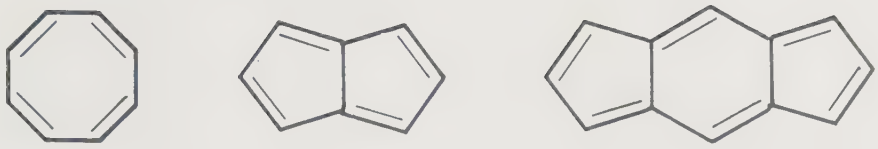
Die bekannte Hückel'sche (4n+2)-Regel wurde aufgrund dieser Erkenntnisse formuliert: monocyclische, koplanare, konjugierte Polyolefine weisen ein abgeschlossenes System auf, wenn die Anzahl beteiligter $\pi$-Elektronen 4n+2 ist (n=0,1,2,...). Diese Regel gilt heute als empirische, qualitative Methode zur Voraus-

bestimmung des aromatischen Charakters einer Verbindung. Die Fruchtbarkeit dieses Aromatizitäts-Konzeptes ist durch die Bestätigung und die Voraussage der Stabilität oder Instabilität einer grösseren Zahl von Verbindungen klar bewiesen worden. Cyclopropenyl-Kation (V), Cyclopentadienyl-Anion (VI) und Tropylium-Kation (VII) zählen bereits zu den "klassischen" Beispielen der Anwendung der Hückel'schen Regel (9-11).




V VI VII

Im Gegensatz zur älteren "Elektronen-Sextett"-Theorie regte die MO-Methode zur Synthese einer grossen Zahl neuer, nicht-benzoider (der Ausdruck benzoid wird für Verbindungen verwendet, deren Gerüst nur hexagonale Benzoleinheiten enthält), cyclischer $\pi$-Elektronensysteme an, wobei sie qualitative und quantitative Aussagen über ihre Energie ermöglichte. Die sinnvolle Kombination von quantenmechanischen und synthetischen Forschungsmethoden hat dieses Gebiet in den letzten Jahren enorm bereichert. Es wurden auch neue Begriffe geprägt, wie p s e u d o a r o m a t i s c h (CRAIG, 1951), h o m o a r o m a t i s c h (WINSTEIN,1959) und a n t i - a r o m a t i s c h (BRESLOW,1967). Zur Illustration und Erläuterung sind in Fig.6 einige Beispiele angeführt.



Cyclooctatetraen  Pentalen  Benzodipentalen

pseudoaromatisch
(12)

Trishomo-cyclopropenylkation

homoaromatisch
(13)

Cyclopropenyl-anion

antiaromatisch
(14)

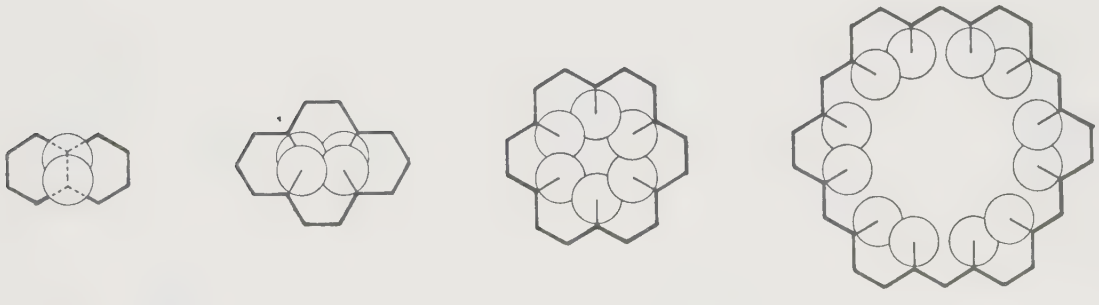
Fig.6

Leider verwenden verschiedene Autoren für die gleiche Tatsache nicht immer denselben Ausdruck, da sie sich bei der Definition auf unterschiedliche Kriterien (thermodynamische, kinetische, spektroskopische oder magnetische) stützen. Sicher ist aber -ob diese Regeln und Definitionen nun immer streng und einheitlich angewandt werden oder nicht -, dass eine weitere, intensive Entwicklung der Chemie nicht-benzoider aromatischer Verbindungen zu erwarten ist, die, neben theoretischen auch zu praktisch auswertbaren Resultaten führen wird.

## 4. Makrocyclische aromatische Systeme

Die (4n+2)-Regel wurde von HUECKEL nur für monocyclische Aromaten abgeleitet. Es zeigte sich aber, dass sie ihre Gültigkeit auch bei katakondensierten polycyclischen Systemen nicht verliert, soweit diese keine C-Atome enthalten, die gleichzeitig drei Ringen gemeinsam angehören. In diesem Sinne kann die Aromatizität von Azulenen, Naphtalin, Anthracen und Phenanthren auch mit der Theorie des abgeschlossenen $\pi$-Elektronensystems erklärt werden.

Mit unserer Problemstellung ist eine besondere Klasse von Verbindungen in Beziehung zu setzen, nämlich diejenige der Annulene. Die Synthese dieser Reihe aromatischer und nicht-aromatischer Vinyloge des Benzols ist hauptsächlich Verdienst von SONDHEIMER und seines Arbeitskreises. Die Stabilität solcher Ringsysteme hängt innig mit ihrem räumlichen Aufbau zusammen. Besonders bei



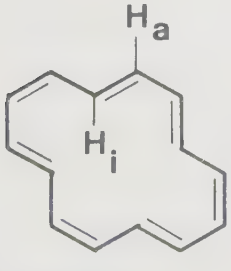
[10] Annulen [14] Annulen [18] Annulen [30] Annulen

Fig.7

den ersten Gliedern der Reihe sollte eine beträchtliche sterische Hinderung der inneren H-Atomen erwartet werden. MISLOW (15) zeigte 1952, dass die Abstossung der inneren H-Atome (für die er

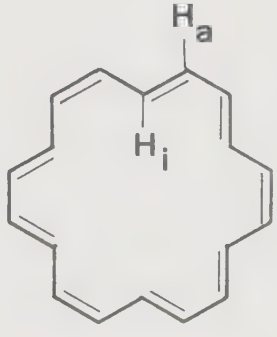
einen van der Waals'schen Radius von 1,10 Å einsetzte) eine bedeutende Verzerrung des Ringsystems verursacht. Das Ausweichen in eine nicht-planare Konformation vermindert den Energiegewinn durch Konjugation. Laut diesen Berechnungen sollte erst beim [30]Annulen die Voraussetzung für einen nahezu spannungsfreien Bau des Moleküls erfüllt sein. In Fig.7 sind die sterischen Verhältnisse im Innenraum von [10], [14], [18] und [30]Annulen, die ja alle aromatischen Charakter aufweisen sollten, schematisch dargestellt (16).

Im Gegensatz zu den von MISLOW gemachten Voraussagen (die 1960 von COULSON und GOLOBIEWSKI (17) noch bekräftigt wurden) gelang in den letzten Jahren die Isolierung einer Reihe von Annulenen (18). Dabei wurde der aromatische Charakter der Hückel-positiven Verbindungen unter Beweis gestellt. Als wichtigstes Aromatizitätskriterium betrachtet SONDHEIMER das Vorhandensein einer messbaren cyclischen Delokalisierung des $\pi$-Elektronensystems im Grundzustand der Molekel (19). Die Messung wird mit Hilfe eines Protonenresonanzexperimentes durchgeführt. Der magnetisch induzierte Ringstrom verursacht eine Verstärkung des angelegten Feldes im Gebiet der äusseren Protonen (Entschirmung,Resonanz bei hoher Frequenz) und eine Schwächung im Bereich der inneren Protonen (Abschirmung,Resonanz bei tiefer Frequenz). Vergleiche dazu auch Fig. 9 auf Seite 13.




[14]Annulen

| | $H_i$ | $H_a$ | |
|---|---|---|---|
| -60° | 0,0 | 7,6 | ppm |
| +20° | 5,58 | 5,58 | ppm |




[18]Annulen

| | $H_i$ | $H_a$ | |
|---|---|---|---|
| -60° | -2,99 | 9,28 | ppm |
| +20° | -1,8 | 8,9 | ppm |
| +110° | 5,45 | 5,45 | ppm |

Interessanterweise wurde dem [14]Annulen zuerst kein aromatischer Charakter zugeschrieben (19), da das bei Zimmertemperatur aufgenommene NMR - Spektrum ein einziges Signal für alle Protonen zeigte. Eine spätere Untersuchung (20) der Temperaturabhängigkeit des Spektrums des in Fig.7 aufgezeichneten Isomeren, führte zur Feststellung, dass bei -60°C zwei Signale bei 7,6 und 0,0 ppm im Verhältnis 5:2 auftreten (1o äussere und 4 innere Protonen). Bei [18]Annulen gehen beim Erwärmen die Signale, welche bei Zimmertemperatur um 8,9 bzw. -1,8 ppm erscheinen, in ein Singlett bei 5,45 ppm über. Bei tiefer Temperatur hingegen zeigen die beiden Signale bei tiefem und hohem Feld eine Feinstruktur. Man ersieht also, dass sowohl [14]wie [18]Annulen im NMR-Experiment aromatisches Verhalten zeigen, doch tritt bei [14]Annulen das "nichtaromatische Einsignalspektrum" bereits bei Zimmertemperatur auf.

Zusammenfassend sei festgehalten, dass die Bildung eines abgeschlossenen $\pi$-Elektronensystems die grundlegenden chemischen und physikalischen Eigenschaften aller aromatischen Verbindungen bestimmt. Nebst den klassischen, chemischen aromatizitätsbestimmenden Kriterien, haben physikalische Grössen an Gewicht gewonnen : nicht-alternierende Bindungslänge, Absorption bei längeren Wellenlängen, leichte Polarisierbarkeit, Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität und ebener oder nahezu ebener Bau des Ringsystems sind physikalische und strukturelle Merkmale, welche den aromatischen Charakter des Grundzustandes einer Molekel charakterisieren. Für den Nachweis dieser Grössen dienen dementsprechend bevorzugt physikalische Methoden wie Protonenresonanzspektroskopie, Röntgenstrukturanalyse, Suszeptibilitätsmessungen,Bestimmung des Dipolmomentes, des pK-Wertes und der Verbrennungs- oder Hydrierwärme.

## 5. Aromatizität in [12]Coronaphen

Die vertiefte Erfassung des Begriffes der Aromatizität hat, wie in den vorangehenden Abschnitten gezeigt wurde, neue Konzepte und neue Methoden zur Aromatizitätsbestimmung mit sich gebracht. Eine einfache, qualitative Methode besteht in der Ueberprüfung, ob das System der Hückel'schen Regel gehorcht. In einem aufwendigeren Verfahren wird eine MO-Berechnung durchgeführt, deren Resultat auf die in Abschnitt 3 geschilderten Forderungen geprüft wird. Doch bleibt die Synthese der Verbindung selbst und die Analyse ihrer Eigenschaften immer noch das auffschlussreichste Mittel, den aromatischen Charakter festzulegen.

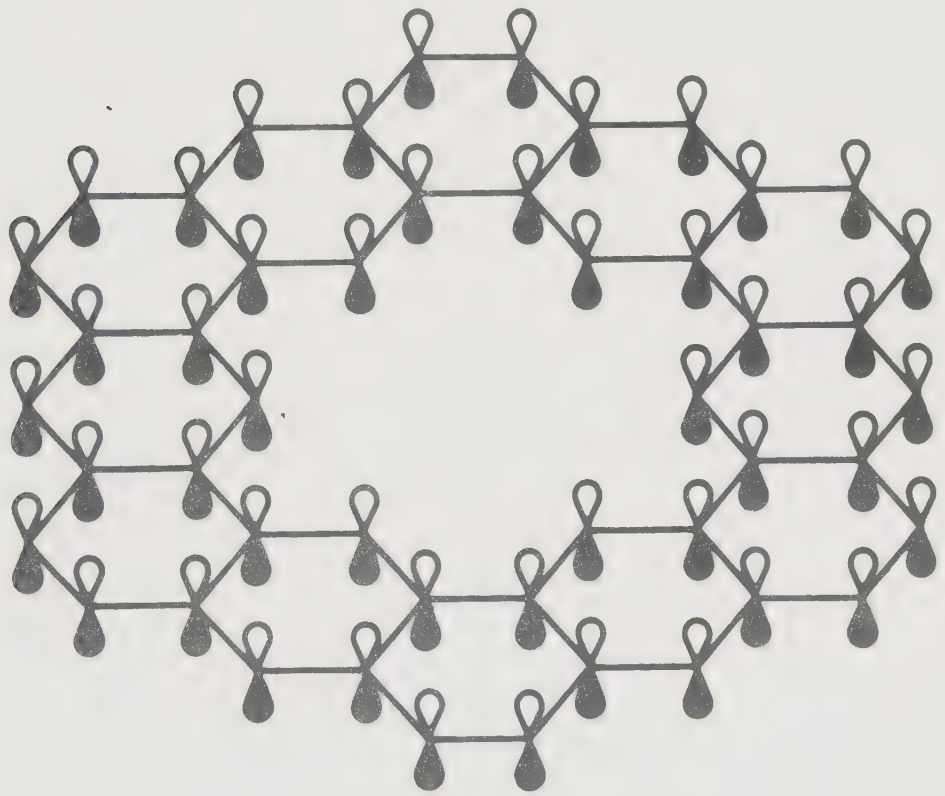


Fig.8

Es besteht kein Zweifel, dass es sich bei [12]Coronaphen um eine aromatische Verbindung handeln wird. Sowohl die benzoide Grenzformel Ib als auch Ia (Fig.1), in welch letzterer zwei aneinander

gekoppelte "Hückel-positive" Annulene ( [18] und [30] ) auftreten, genügen rein qualitativ den Aromatizitätserfordernissen (der nahezu ebene Bau des Moleküls geht aus dem Kalottenmodell deutlich hervor ). Die eigentliche Fragestellung besteht in der Abklärung, ob sich eine makrocyclische Konjugation im Sinne von zwei konzentrischen Annulensystemen über die benzoide Aromatizität der Untereinheiten dominierend auswirken kann. Wäre dies der Fall, dann müssen ähnliche, charakteristische Verschiebungen der Signale der inneren und äusseren H-Atome erwartet werden, wie wir sie Seite 10 für [14] und [18]Annulen beschrieben haben.

Eine Berechnung der Bindungsordnungen nach der SCF-LCAO-MO Methode für [12]Coronaphen wurde von EGE und FISCHER (21) durchgeführt. Die Autoren fanden für die Querverbindungen vom inneren zum äusseren Annulen eine Länge von 1,42 Å. Aufgrund dieser starken Kopplung schliessen sie eine merkliche Delokalisierung der $\pi$-Elektronen im Sinne einer annulenartigen, makrocyclischen Konjugation aus.

Während Fig.8 das $\Psi_1^{\circ}$ ( $^{\circ}$ bedeutet qualitativ ) von [12]Coronaphen zeigt, ist in Fig.9 schematisch dargestellt, wie aufgrund der Signale im NMR-Spektrum leicht eine Antwort auf die noch offenstehende Frage nach der Aromatizität dieses neuartigen, hochsymmetrischen Makrocyclus gefunden werden kann.

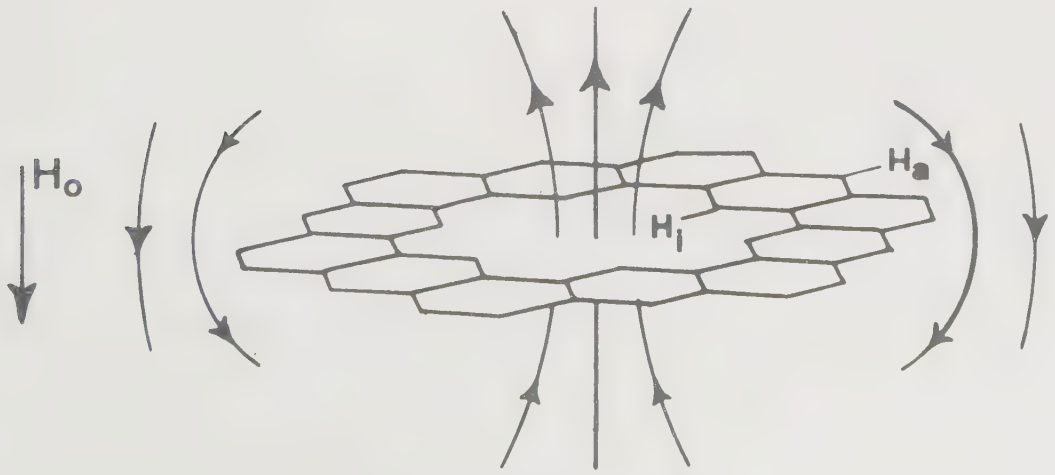



Fig.9

## 6. Zur Synthese von [12]Coronaphen

PETER und JENNY berichteten 1966 über die Synthese von Di-[benzo-(c)phenanthren -3,1o-dimethylen] (Fig.10) und kündigten damit den Beginn der synthetischen Erschliessung einer neuen Klasse rein benzoider Kohlenwasserstoffe an (1). Für diese bis heute noch unbekannten Verbindungen wurde die Bezeichnung CORONAPHENE vorgeschlagen. Die Autoren präzisieren in ihrer Arbeit, dass die dem Namen in eckiger Klammer vorangestellte Ziffer die Anzahl vorhandener Benzolkerne angibt, die Struktur des Ringsystems aber nicht eindeutig bestimmt. Für [12]Coronaphen sind zum Beispiel 5 chemisch sinnvolle Isomere denkbar, wobei das in Fig.1 gezeichnete die symmetrischste Form darstellt.

Einer den bestehenden IUPAC-Regeln konformen Nomenklatur wird wahrscheinlich der Kürze halber eine mit dem Semitrivialnamen Coronaphen verbundene Bezeichnung vorzuziehen sein.Man könnte zum Beispiel vom polycyclischen Kohlenwasserstoff, der formal im Innenraum vorhanden ist, ausgehen. Eine andere Möglichkeit der Präzisierung würde in einer Angabe der Verknüpfungsart der Benzolkerne im Ringsystem bestehen.

In einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung über Versuche zur Darstellung von [12]Coronaphen wählten VOEGTLE und STAAB (22) die Bezeichnung Cyclo[ d.e.d.e.d.e.d.e.d.e.d.e] dodekakisbenzen, eine Nomenklatur, die nicht von den bestehenden Regeln ausgeht. Die Autoren bezeichnen ihren Vorschlag als "einfach und klar", worüber man sicher geteilter Meinung sein kann.

Nomenklaturvorschläge sollen aber nicht Zweck dieses Abschnittes sein, da diese Frage bei gelungener Synthese ja ohnehin wieder in den Vordergrund treten wird.

a) Bisher untersuchte Synthesemöglichkeiten

R.PETER befasste sich in seiner Dissertation (23) mit synthetischen Untersuchungen in der [10]Coronaphenreihe (Fig.1o). In dieser Arbeit sind auch allgemeine Betrachtungen über die Aufbaumöglichkeiten eines Coronaphengerüstes und Erläuterungen über dessen Stereochemie enthalten. Wir wollen hier deshalb nicht näher auf diese Frage eingehen. Bei jeder Synthese entwickeln sich aus den Resultaten bereits untersuchter Projekte immer wieder neue Ideen. Ein speziell interessierendes Beispiel ist in Kap.III (Fig.27) kurz diskutiert.

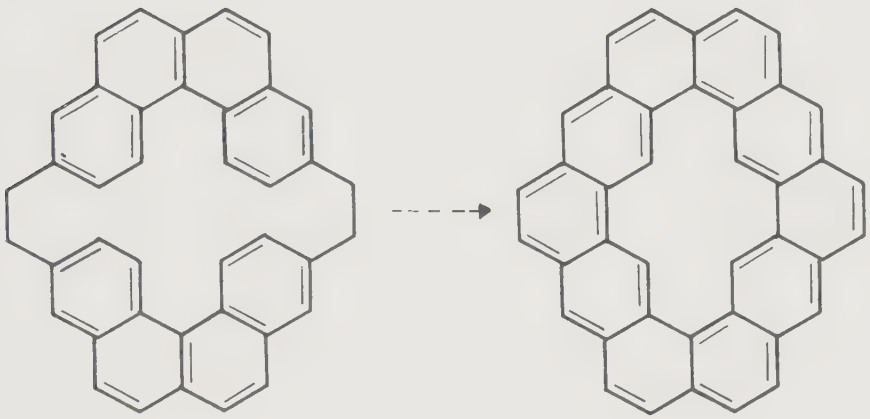
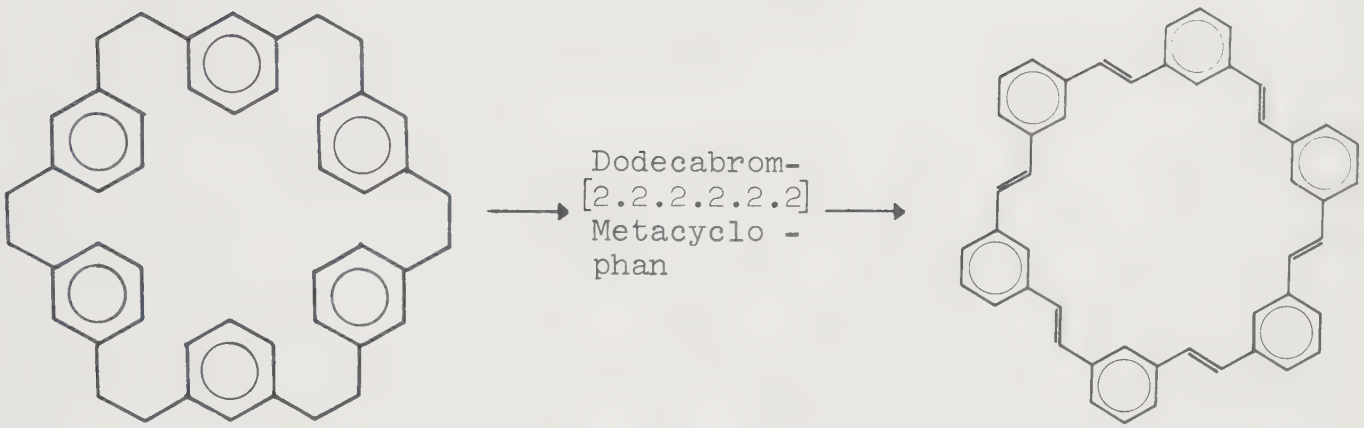


Fig.10

BURRI und JENNY setzten mit Erfolg die Wurtz Reaktion bei der Cyclisierung mit $\alpha, \alpha'$-Dibrom-m-xylol ein und isolierten dabei eine Reihe von höheren [2.2. ...]Metacyclophanen(24). Mit dem in 3,1 % Ausbeute anfallenden [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan (VIII) wurde eine direkte Dehydrierung (mit Rhodium auf Alox und Benzol als H-Acceptor) zu [12]Coronaphen untersucht. Diese Versuche misslangen,so dass sich die Autoren einer indirekten Synthe-

se zuwandten, die zur Isolierung von [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-all-trans-hexaen (IX) führte (25).




VIII IX

Fig.11

Ein weiteres von BURRI und JENNY in Angriff genommenes Projekt (26) wurde wegen experimentellen Schwierigkeiten frühzeitig abgebrochen. Es galt, [12] Coronaphen aus zwei symmetrischen Molekülhälften (Fig.12) aufzubauen, wobei die Schwierigkeiten, bei der Ausarbeitung einer Synthese für 3,11-Di-halogenmethyl-dibenz-(a,j)anthracen auftraten.

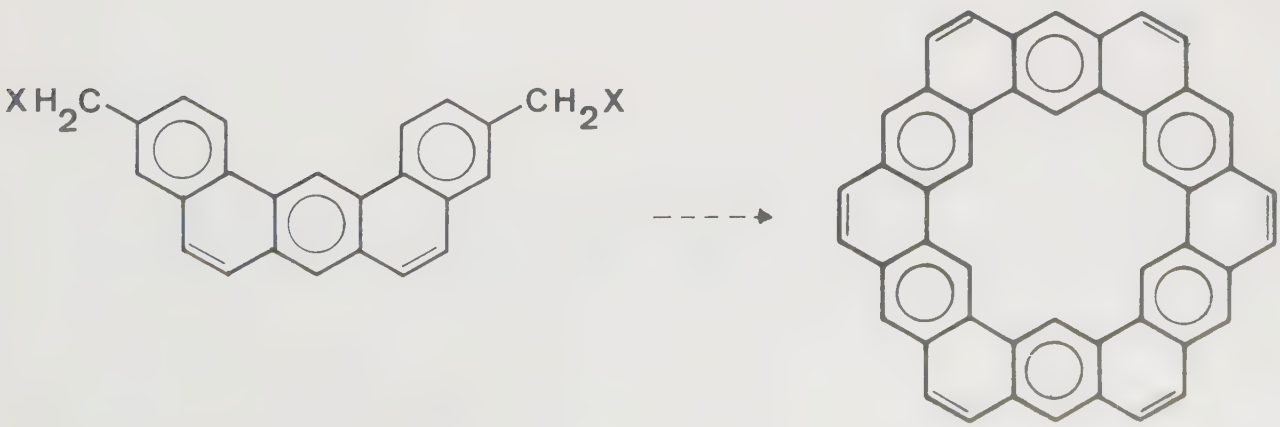
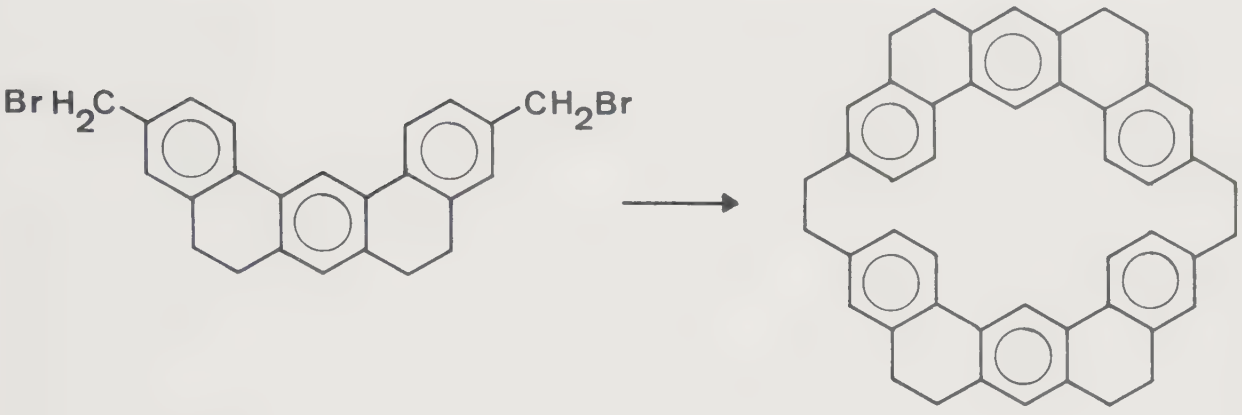



Fig.12

Nach denselben Ueberlegungen versuchten ebenfalls VOEGTLE und STAAB (22) zu [12]Coronaphen zu gelangen. Neben der erfolgreichen Entwicklung einer neuen Synthese für 1,2;7,8-Dibenzanthracen blieben aber auch diese Untersuchungen auf der Stufe des in Fig.13 gezeigten Makrocyclus (X) stehen.




X

Fig.13

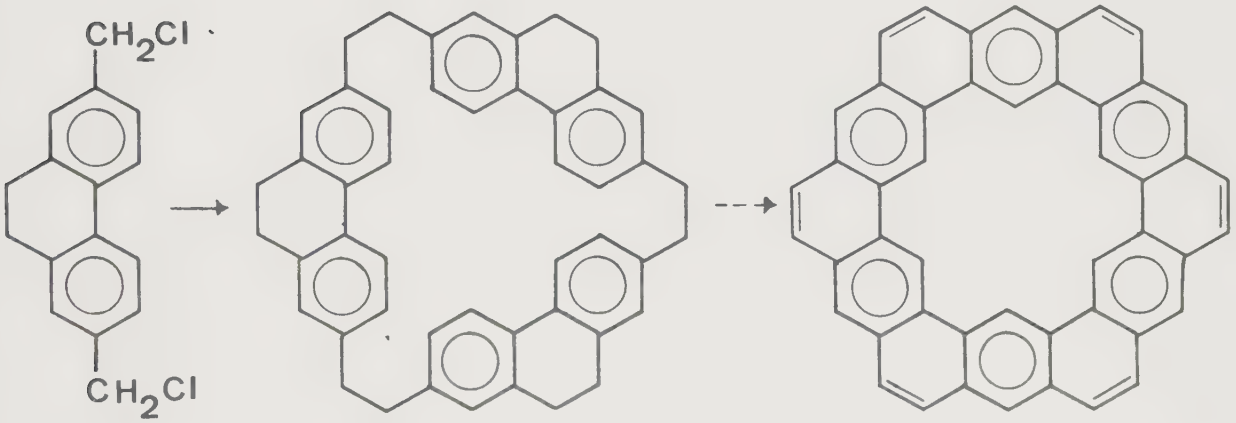
b) Eigene synthetische Untersuchungen

Denkt man sich das Hexaen IX aus trans-Stilben-Untereinheiten aufgebaut, so ersieht man, dass eine sechsfache photochemische trans-cis-Isomerisierung und anschliessende Oxidation zu [12]Coronaphen führen könnte.Die Bearbeitung dieser Stufe (vgl. Fig.26 auf Seite 45) bildete einen Teil der vorliegenden Arbeit. Theoretische Ueberlegungen und experimentelle Ergebnisse sind in Kapitel III geschildert.

In Verbindung mit diesen Untersuchungen interessierten wir uns für die Konformation vielgliedriger Ringsysteme. In der Reihe der Metacyclophane haben Fragen der Auswirkung des Ueberganges

von "starren" zu schlaufenförmigen Konformationen auf die physikalischen Eigenschaften im Vordergrund des Interesses gestanden. Durch die Isolierung von Hepta-, Nona- und Deca-m-xylylen wurde eine vergleichende Betrachtung der lückenlosen Reihe homologer Metacyclophane mit 2 bis 10 Untereinheiten möglich. In Kapitel II werden die Resultate solcher Analysen beschrieben.

Der Syntheseweg, der eigentlich im Mittelpunkt unserer Arbeit stand, wird in Kapitel IV behandelt. Ausgehend von einem disubstituierten 9,10-Dihydrophenanthrenderivat mit gesicherter 2,7-Stellung der Substituenten, wurde erstmals versucht, [12]Coronaphen aus drei Untereinheiten aufzubauen (Fig.14).

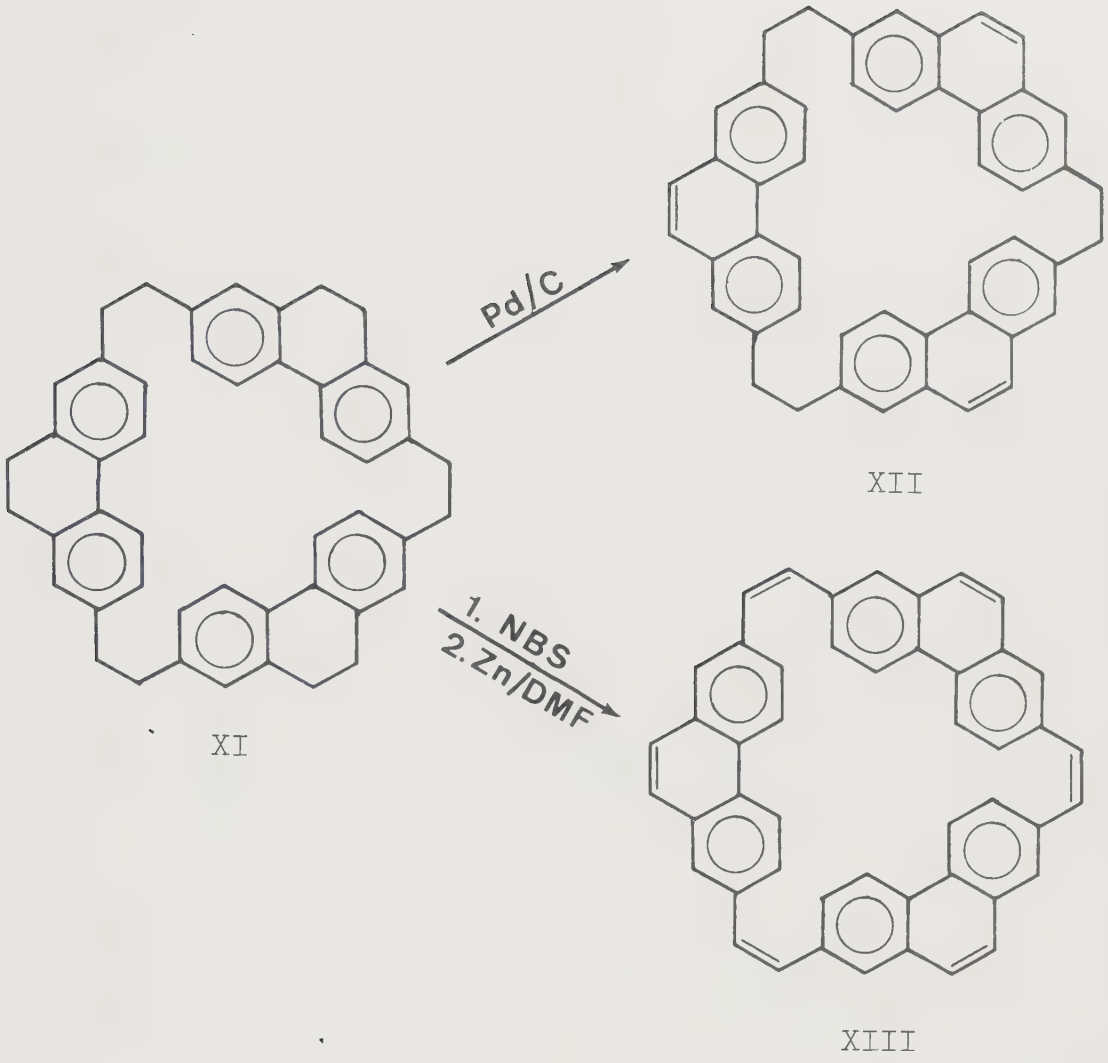



XI

Fig.14

Der geglückten Isolierung von XI folgten Dehydrierungsversuche, die zur Synthese von [2.2.2](2,7)Phenanthrenophan (XII) und von [2.2.2](2,7)Phenanthrenophan-trien (XIII) führten (Fig.15). Diese Reaktionen werden in Kapitel V besprochen.

In Kapitel VI werden schliesslich einige thermische und photochemische Dehydrierungsversuche mit XIII diskutiert.




XI

XII

XIII

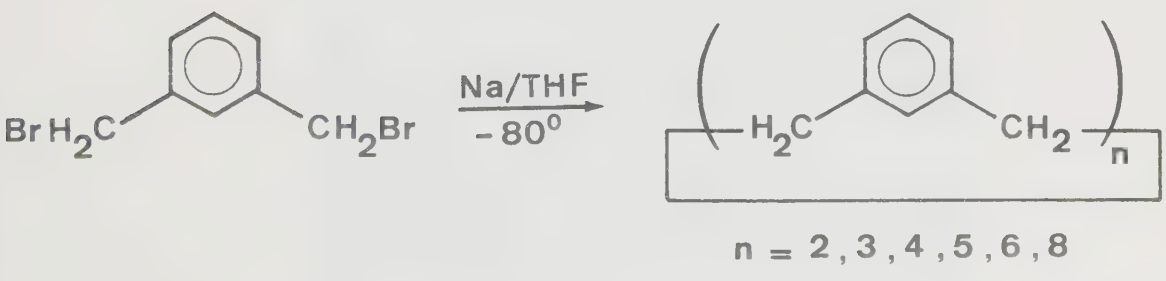
Fig.15

# II. GROSSE RINGE DER [2.2. ...] METACYCLOPHANREIHE

## 1. Einleitung

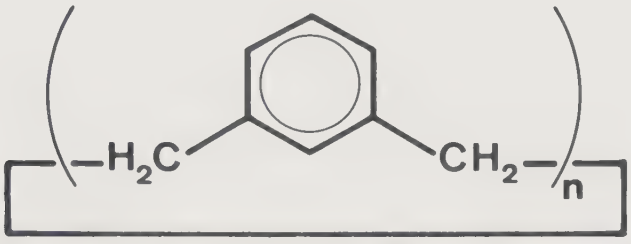
Die Chemie der vielgliedrigen Ringe blieb bis vor einigen Jahrzehnten in ihrer Entwicklung etwas im Hintergrund. Der massgebende Grund dafür mag in der schweren Zugänglichkeit solcher Systeme liegen. Durch die Entdeckung geigneter Synthesemöglichkeiten unter gleichzeitiger Anwendung bestimmter Prinzipien hat aber, besonders nach den fundamentalen Arbeiten von RUZICKA (27), die präparative Darstellung cyclischer Verbindungen rasche Fortschritte gemacht. Die Untersuchung der Abhängigkeit physikalischer und chemischer Eigenschaften von der Ringgrösse bildete von Anfang an einen besonders interessanten theoretischen Aspekt. Die wertvollsten Informationen sind aus Studien in homologen Reihen zu erwarten.

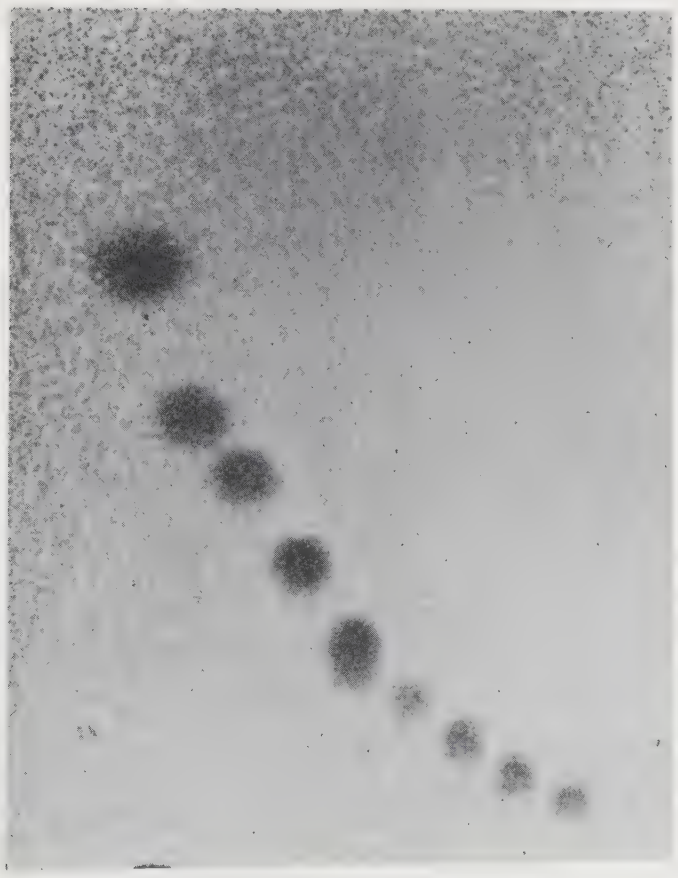
Wie einleitend bemerkt wurde (Kap.I.6), haben BURRI und JENNY (24) durch Wurtz-Reaktion mit Dibrom-m-xylol eine homologe Reihe von [2.2. ...]Metacyclophanen synthetisieren und gewisse Gesetzmässigkeiten in bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften feststellen können.




n = 2,3,4,5,6,8

Kalottenmodelle zeigen, dass diese Ringsysteme, beginnend mit dem Octa-m-xylylen, auch gestreckte, schlaufenförmige Konformationen annehmen können. Im Gegensatz zu den ersten Gliedern der Reihe, können sich die Benzolringe bei solchen Konstellationen in parallelen Ebenen sehr nahe gegenüberstehen. Man sollte erwarten, dass dank dieser Näherung transanulare Wechselwirkungen oder sonstige konformative Effekte in den spektroskopischen Daten zum Ausdruck kommen würden. DALE (28) spricht in diesem Zusammenhang von "obscure conformational effects of the macroring".



n = 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Fig.16

In diesem Sinne haben wir uns um die Isolierung des noch unbekannten Hepta-m-xylylens und von zwei weiteren, in sehr kleinen Ausbeuten anfallenden Ringsystemen (n=9 und 10) bemüht. Mit der erfolgreichen Reindarstellung dieser drei neuen Makrocyclen liegt nun eine lückenlose Reihe von [2.2. ...]Metacyclophanen mit 2 bis 10 Untereinheiten vor. Fig.16 zeigt die Gesamtheit dieser Ringsysteme im Dünnschichtchromatogramm (Eluiermittel Benzol/Hexan 1:1 , 2 mal eluiert - Entwicklung mit $H_2SO_4$ / 2o % Aethanol und $Na_2Cr_2O_7$ ).

## 2. Synthese und Isolierung

Es wurde in früheren Arbeiten gezeigt (24,26), dass sich von den verschiedenen Varianten der Wurtz-Reaktion diejenige nach MUELLER und ROESCHEISEN (29) zur Synthese von [2.2. ...]Metacyclophanen besonders gut eignet. Der Gehalt des Rohproduktes an cyclischen Verbindungen nimmt mit zunehmender Ringgrösse stark ab. Es war also zu erwarten, dass die Gewinnung grösserer Ringe wegen der sich zusehends verkleinernden Ausbeuten mit Schwierigkeiten verbunden sein würde. Durch eine Verfeinerung des von BURRI und JENNY (24) entwickelten chromatographischen Verfahrens, konnten die drei erwähnten Makrocyclen in reiner Form isoliert werden. Nach der Abtrennung von [2.2]-,[2.2.2]- und [2.2.2.2]Metacyclophan (gemeinsam mit Tetraphenyläthan und Tetraphenyäthylen) durch Eluieren mit n-Hexan, wurde das Gemisch der übrigbleibenden höheren Metacyclophane mit THF und $CH_2Cl_2$ von der Alox-Säule extrahiert und nochmals auf eine gleich grosse Säule aufgetragen. Die in Tab.1 enthaltenen Werte sind nach säulen- und dünnschichtchromatographischem Befund geschätzt worden. Die nachträglichen Verluste bei der Reindarstellung der Verbindungen durch Säulen- und präparative Dünnschichtchromatographie gehen aus dem experimentellen Teil hervor (Kap.VII).

Tab.1 Gehalt des Rohproduktes an höheren Metacyclophanen.

| Metacyclophan | % Gehalt Ansatz 1 | Ansatz 2 |
|---|---|---|
| [2.2.2.2.2] | 4,8 | 5,1 |
| [2.2.2.2.2.2] | 3,4 | 4,4 |
| [2.2.2.2.2.2.2] | - | o,5 |
| [2.2.2.2.2.2.2.2] | o,6 | o,6 |
| [2.2.2.2.2.2.2.2.2] | o,5 | o,4 |
| [2.2.2.2.2.2.2.2.2.2] | o,3 | o,3 |

## 3. Physikalische Eigenschaften

Direkte physikalische Untersuchungsmethoden (wie zum Beispiel Röntgenstrukturanalyse), mit deren Hilfe die genauesten Informationen über die Stereochemie einer Molekel zu gewinnen sind, wurden in dieser Arbeit nicht eingesetzt. Aus den erhaltenen spektroskopischen Daten (IR,UV,NMR) ist keine brauchbare Auskunft in bezug auf das Vorliegen besonderer Konformationen zu entnehmen. Die Alternation der Konformationsstabilität zwischen Ringen mit gerader und ungerader Gliederzahl lässt sich vor allem aufgrund der Schmelzpunktskurve ableiten.

### a) Schmelzpunkte und Ringbildungstendenz

Die aus Fig.17 ableitbaren Gesetzmässigkeiten bestätigen im wesentlichen die von BURRI und JENNY festgestellten und vorausgesagten Tatsachen.

a ) In der Reihe der geradzahligen Metacyclophane ist eine g e r i n g e Abnahme der Schmelzpunkte von n = 2 zu n = 6 und

von n = 8 zu n = 10 festzustellen.

β) Zwischen n = 6 und n = 8 ist ein deutlicher Sprung in der Abnahme der Schmelzpunkte zu beobachten.

γ) In der Reihe der ungeradzahligen Metacyclophane liegen die Schmelzpunkte merklich tiefer und nehmen mit grösser werdendem n von n = 3 zu n = 7 stark ab.

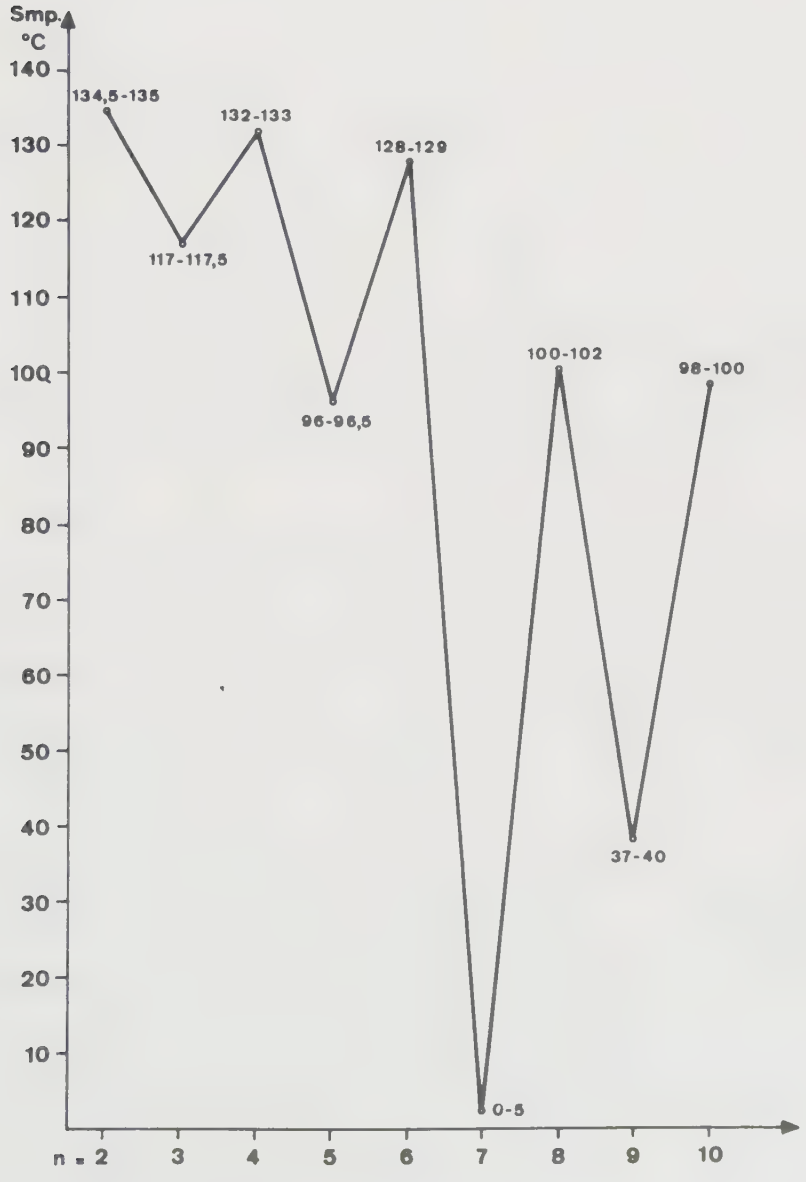



Fig.17

Zur Interpretation dieses Sachverhaltes soll kurz erwähnt werden, dass der Schmelzpunkt mit dem Quotienten $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$ angegeben werden kann, wobei der Schmelzvorgang als Gleichgewichtsprozess betrachtet wird, für den $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ gilt.

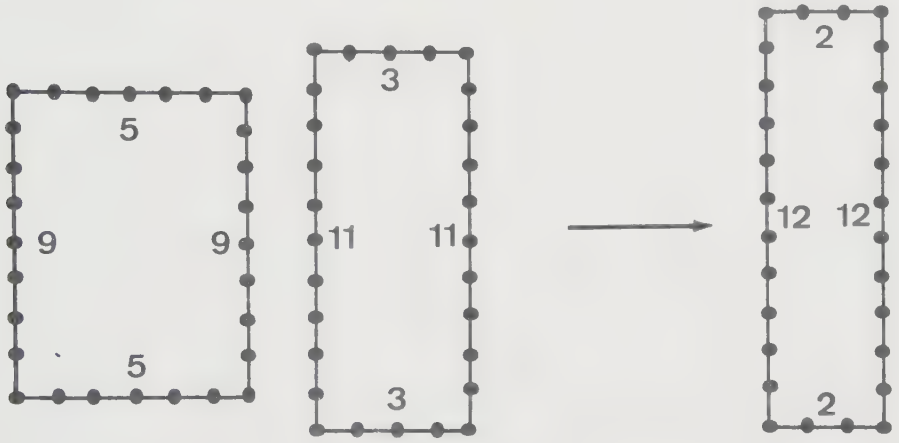
Aendert sich in einer homologen Reihe die Schmelzwärme $\Delta H_m$ nicht stark, so bedeutet eine grosse Zunahme der Schmelzentropie einen tiefen Schmelzpunkt und umgekehrt. Von den drei Teilgrössen, aus denen sich $\Delta S_m$ für flexible makrocyclische Systeme zusammensetzt (28) - "positional-,orientational- and conformational entropy change" -, ist in einer homologen Reihe vor allem die letztere massgebend. Daraus ist zu schliessen, dass die drei Metacyclophane mit n = 2,4 und 6 eine bevorzugte Konformation besitzen, welche sie im Kristall und in Lösung (in der Schmelze) beibehalten (Punkt α). Für grosse Ringe ist diese Konformation im allgemeinen auch spannungsfrei, doch zeigt, genau genommen, ein hoher Schmelzpunkt nur das Vorhandensein einer bevorzugten Konformation an, und nicht, dass diese spannungsfrei ist.

Punkt γ erklärt sich hingegen dadurch, dass in der Schmelze der ungeradzahligen Glieder der Reihe eine Anzahl nicht spannungsfreier Konstellationen im Gleichgewicht stehen. Die Zahl solcher "gestörter" Konformationen steigt mit wachsendem n, und infolgedessen nimmt auch die "conformational entropy change" zu, um bei n = 7 ein Maximum zu erreichen.

Zur Erläuterung von Punkt β ist ein Vergleich mit der Reihe der Cycloalkane $( CH_2 )_x$ sicher berechtigt ( m-substituierte Benzolringe ersetzen ja nahezu spannungsfrei drei Ringkohlenstoffatome). Aus den eingehenden stereochemischen Untersuchungen dieser Reihe (30) sind hauptsächlich die drei folgenden Erkenntnisse hervorzuheben :

- Ringe mit ungerader Gliederzahl besitzen keine spannungsfreien Konformationen (siehe Punkt γ ).

- Ringe mit 4n+2 Gliedern ($n \geq 3$) können spannungsfreie Konstellationen annehmen, in denen zwei lange Ketten durch $C_2$-Brücken verknüpft sind.
- Ringe mit 4n Gliedern müssen $C_3$ - Brücken haben, wenn sie spannungsfrei sein sollen. Solche Konformationen füllen aber den Raum nicht dicht genug aus,so dass kompaktere, unter Torsionsspannungen stehende Konformationen mit $C_2$-Brücken bevorzugt werden ("Horror vacui").




$(CH_2)_{28}$ spannungsfreies,offenes Skelett

gespannte,aber "dichtere" Konformation

Solche kompaktere,schlaufenförmige Konformationen sind in der Metacyclophanreihe ab n = 8 möglich. Sie sind deshalb sicher massgebend an einer grossen Konformationsentropie-Aenderung beteiligt, was sich in der Schmelzpunktskurve im starken Abfall von n = 6 zu n = 8 ausdrückt.

Mit der hier diskutierten Konformationsstabilität hängt natürlich auch die Ringbildungstendenz zusammen. Die Wahrscheinlichkeit einer Cyclisierung zu grossen Ringen nimmt in der homologen Reihe sozusagen exponentiell ab. Währenddem die geradzahli-

gen recht gut in eine solche Kurve hineinpassen, fallen die ungeradzahligen mit n = 3,5,7,9 deutlich heraus. Die kleineren Ausbeuten finden ihre Erklärung in der geringeren Chance, dass vor dem Ringschluss günstige Konformationen auftreten, welche zu einem nicht spannungsfreien Ring führen.

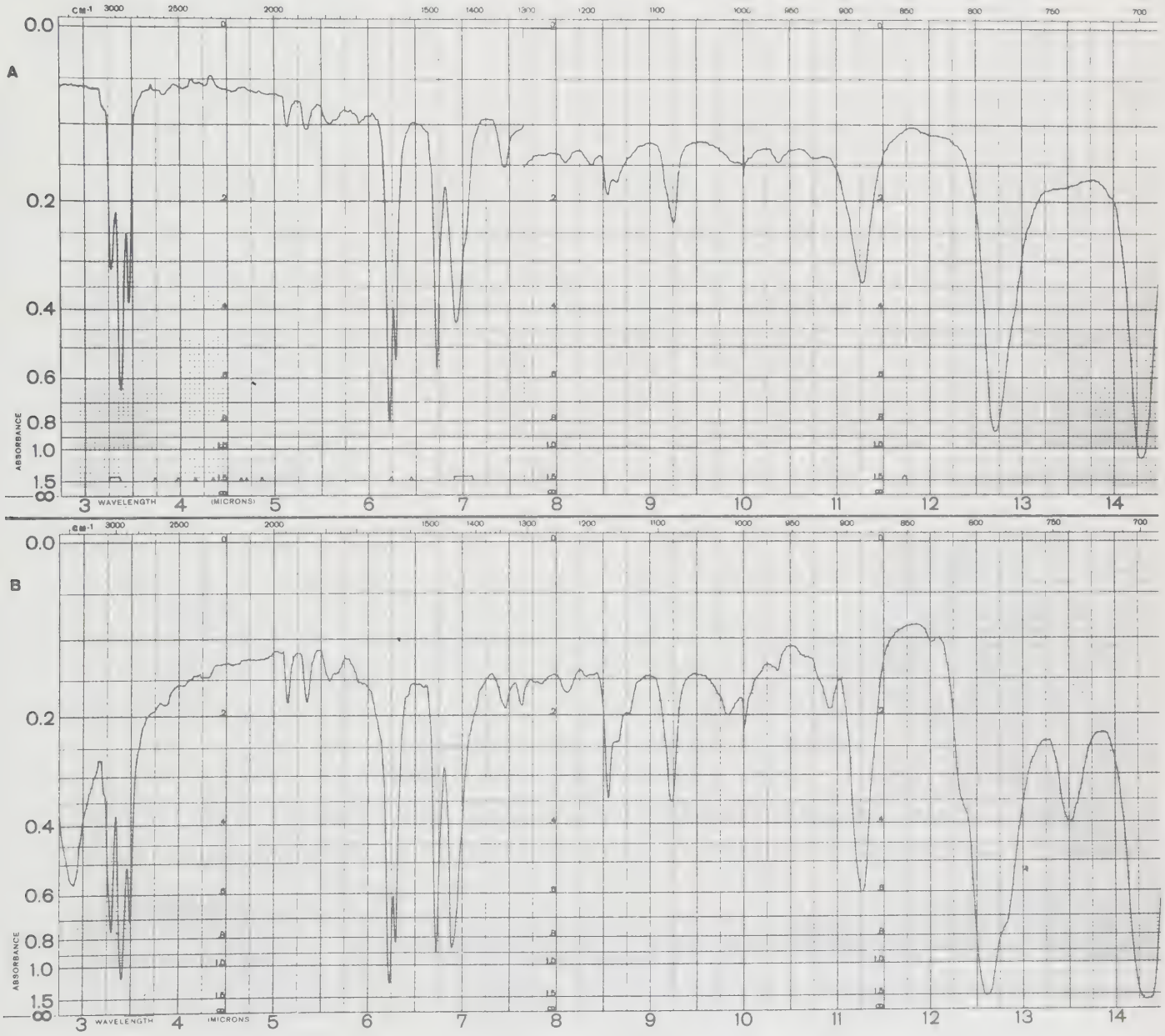



Fig.18

IR-Spektrum von [2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan (A in $CH_2Cl_2$ und $CS_2$, B fest in KBr gepresst).

b) IR - Spektren

Mit Ausnahme von [2.2]Metacyclophan, welches sich durch seinen besonderen sterischen Bau deutlich von den höheren Metacyclophanen unterscheidet, liefern im IR alle Glieder der homologen Reihe ein nahezu identisches Absorptionsbild. Sämtliche Spektren wurden in Lösung aufgenommen ($CH_2Cl_2$ und $CS_2$) und einzelne (n = 5,6,8) auch mit der festen Verbindung in KBr gepresst. Wie aus Fig.18 hervorgeht, findet man die erwarteten, charakteristischen Absorptionsregionen aromatischer Verbindungen und besonders von m-dialkylierten Benzolringen. Speziell interessiert hat der Uebergang von Hexa- über Hepta- zu Octa-m-xylylen, doch ist weder in der Lage noch in der Intensität der Banden irgendeine Aenderung zu beobachten. Eine ausführliche Interpretation der treppenförmigen Struktur von [2.2]Metacyclophan aufgrund von spektroskopischen Daten und kristallographischen Analysen ist in der Literatur zu finden (31).

c) UV - Spektren

Weder die Grösse des Ringes noch die Möglichkeit,kompaktere Konformationen anzunehmen, spiegeln sich in den UV-Spektren der neuen Makrocyclen. In Tab.2 sind deren Absorptionsmaxima mit den Daten der bekannten Hexa- und Octa-m-xylylen (24) verglichen.

Tab.2 UV-Spektren der höheren m-Xylylene in Isooctan (Wellenlänge in nm).

| m-Xylyen | $\lambda_1$ | $\lambda_2$ | $\lambda_3$ | $\lambda_4$ |
|---|---|---|---|---|
| Hexa- | 259* | 265 | 268 | 273 |
| Hepta- | 258 | 264 | 268* | 272 |
| Octa- | 258 | 265 | 269 | 273 |
| Nona- | 259* | 264 | 268 | 272 |
| Deca | 259* | 263 | 268* | 272 |

* Inflexionen

Ueberraschenderweise stellt MARTIN in einer Mitteilung über physikalische Eigenschaften von [2.2]-,[2.2.2]- und [2.2.2.2] Metacyclophan (33) fest, dass beim Trimeren und Tetrameren eine Absorptionsbande bei ca. 290 nm auftritt. Diese Absorption wird als "Bande d'interaction $\pi$" interpretiert, d.h. als eine Folge von transanularen Wechselwirkungen zwischen $\pi$-Elektronen von verschiedenen Benzolkernen. Dies ist insofern überraschend, einerseits weil weder in unseren noch in den Präparaten von BURRI und JENNY je eine solche Bande bei längeren Wellenlängen zu beobachten war, anderseits weil die sterischen Verhältnisse für transanulare Wechselwirkungen bei den schlaufenförmigen Konformationen der grossen Ringe sicher günstiger sind, als bei den "starren" kleinen Ringen. Vermutlich vermochte die von MARTIN und seinen Mitarbeitern eingesetzte Aufarbeitungsmethode des Rohproduktes (Fraktionierte Sublimation und Umkristallisation aus Aethanol) die Ringsysteme nicht völlig von Begleitstoffen (z.B. Tetraphenyläthylen) zu befreien.

d) Massenspektren

Die massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung lieferte einen wichtigen Beitrag zur Strukturaufklärung der neuen grossen Ringsysteme. Obwohl der geringe Dampfdruck der Verbind-

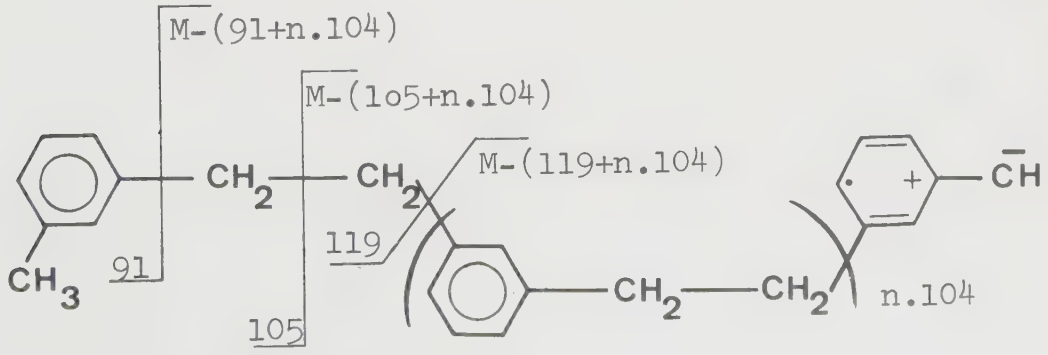



Fig.20

Fragmentierungsschema für [2.2. ...]Metacyclophane

ungen zur Aufnahme der Spektren Tiegeltemperaturen bis zu 350°C erforderte bestätigte sich glücklicherweise die schon festgestellte Stabilität des immer als Basis-Peak auftretenden Molekel-Ions. Damit war die genaue Auszählung dieser hohen Massenzahlen (durch Vergleich mit bekannten Perfluoralkanen) gewährleistet.

Die ausführlich beschriebene, gesetzmässige Fragmentierung der [2.2. ...]Metacyclophane (24), kommt in den Massenspektren der grossen Ringe besonders auffallend zum Ausdruck. Nach der Aufladung eines Benzolkernes und anschliessender homolytischer Spaltung der benachbarten C - C Bindung, erfolgt eine H - Umlagerung vom geladenen zum ungeladenen Benzylradikal. Im Massenbereich unterhalb des Molekel-Ions treten dann Fragment-Ionen in deutlichen Dreiergruppen auf, deren Massenzahlen aus Fig.2o klar hervorgehen.

In Tabelle 3 sind die berechneten und beobachteten Massenzahlen der Fragment-Ionen im Massenspektrum von Deca-m-xylylen zusammengestellt.

Tab.3 Massenzahlen der Fragment-Ionen im Massenspektrum von [2.2.2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan.

M - (m+n.1o4) , m = 91,1o5,119 M = 1o4o

| n | m=91 | m=1o5 | m=119 |
|---|---|---|---|
| 0 | 949 | 935 | 921 |
| 1 | 845 | 831 | 817 |
| 2 | 741 | 727 | 713 |
| 3 | 637 | 623 | 6o9 |
| 4 | 533 | 519 | 5o5 |
| 5 | 429 | 415 | 4o1 |
| 6 | 325 | 311 | 297 |
| 7 | 221 | 2o7 | 193 |
| 8 | 117 | 1o3 | 89 |

Fig.21 zeigt eine leicht zu übersehende Darstellung des linearisierten Spektrums von Nona-m-xylylen. Die m/e-Werte sind gegen die relative Ionenhäufigkeit aufgetragen, wobei der Basis-Peak (gleichzeitig auch Parent-Peak) gleich 100 gesetzt wurde. Auffallend ist, wie der mittlere Peak der Gruppen mit den Massenzahlen M-(1o5+n.1o4) stets am intensivsten ist, was auf wahrscheinlichsten Zerfall hindeutet. Weiter ist aus dem Spektrum zu entnehmen, dass die relative Instenistät dieses Peaks mit zunehmenden n ansteigt. Dies kann mit der Tendenz zur Ausbildung möglichst kleiner Bruchstücke oder mit der zunehmenden Stabilität bei Kleinwerden der Fragment-Ionen zusammenhängen.

Bedingt durch die natürliche Häufigkeit von $^{13}C$ (ca. 1,1 % von $^{12}C$), nimmt mit wachsender Anzahl C-Atome im Ringsystem der sogenannte $^{13}C$-Satellit neben dem Parent-Peak deutlich zu. Beim Decameren ($C_{8o}H_{8o}$) erreicht die Intensität des M+1 - Peaks nahezu 90 % von M (berechnet 80·1,1 = 88 %).Vergleiche dazu auch Fig.21: $^{13}C$-Isotopenpeak mit Masse 937 ≅ 80 % von 936 ($C_{72}H_{72}$).

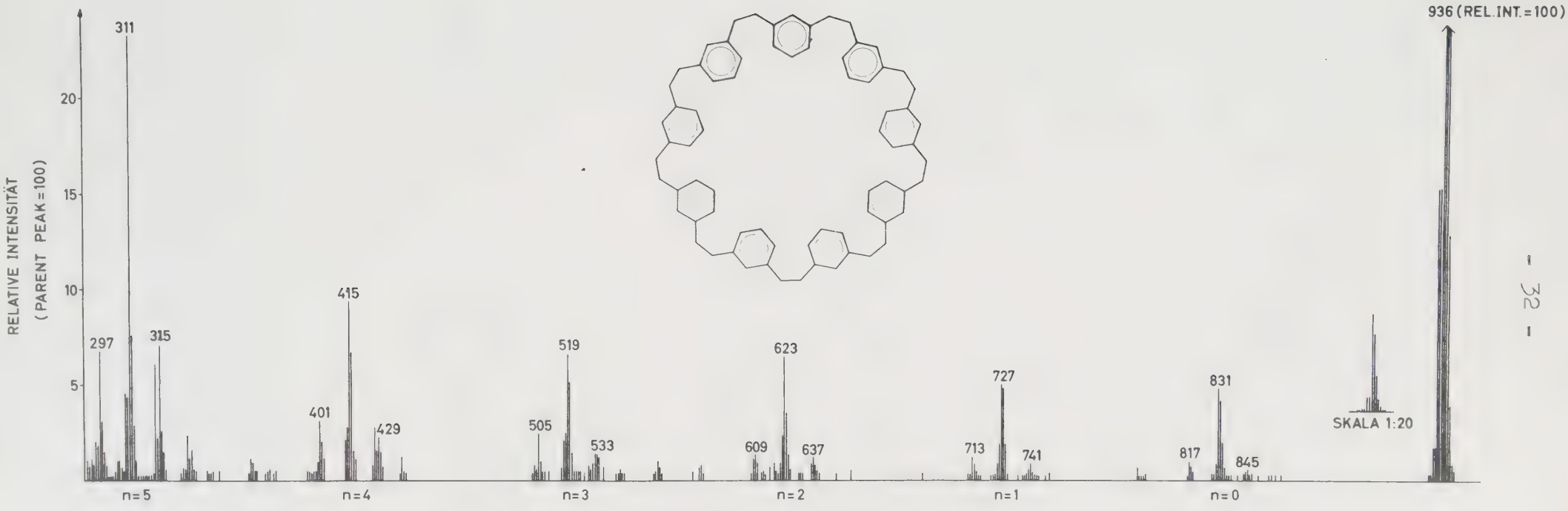


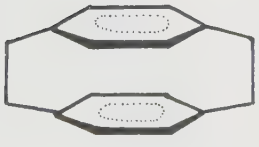



Fig.21

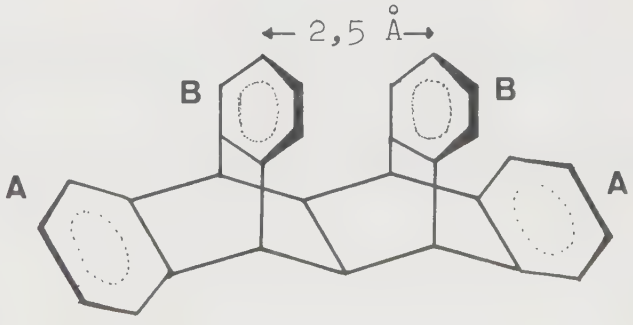
Massenspektrum von [2.2.2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan, $C_{72}H_{72}$

e) NMR - Spektren

Von den verfügbaren spektroskopischen Daten, bieten einzig die NMR - Signale gewisse Anhaltspunkte, welche auf eine Wechselwirkung zwischen gegenüberstehenden Benzoleinheiten in gestreckten Konformationen hinweisen könnten. Die Untersuchung solcher Effekte wurde vor allem in der Reihe der Paracyclophane (34) durchgeführt ( CRAM ). Bei der Interpretation der Spektren kann aber meistens die eigentliche $\pi$-Wechselwirkung von anderen, die Resonanz beeinflussenden Faktoren, wie Spannung und Abweichung vom ebenen Bau (XIV), nicht getrennt werden. Nur wenige Beispiele sind bekannt, bei denen sich Benzolringe spannungsfrei in einem kleineren als dem für $\pi$-Wechselwirkungen notwendigen Abstand von 3,4 Å gegenüberstehen. Einen besonders interessanten Fall stellt Janusen (XV) dar. Die in parallelen Flächen liegenden Benzolringe sind 2,5 Å voneinander entfernt und die B-Protonen werden unter dem Einfluss des gegenüberstehenden Ringes abgeschirmt. Dies wirkt sich in einer diamagnetischen Verschiebung der Resonanzsignale von 0,4 ppm gegenüber den A-Protonen aus (35).



XIV




XV

Bei den Metacyclophanen bilden die aromatischen Protonen ein Spektrum vom $AB_2C$ - Typ, währenddem die aliphatischen, mit Ausnahme derjenigen von [2.2]Metacyclophan, als Singlett erscheinen. Fig.22 zeigt eine vergrösserte Auflösung des aromatischen

$AB_2C$ -Systems. Dieses System wurde für die ersten drei Glieder der homologen Reihe (n = 2,3,4) auch mathematisch behandelt (33). In den experimentellen Spektren ist eine schwächere Auflösung der $H_a$ und $H_c$ Signale zu beobachten als theoretisch erwartet wurde. Dies kann auf eine allylische Kopplung mit den aliphatischen $H_d$-Protonen zurückgeführt werden.

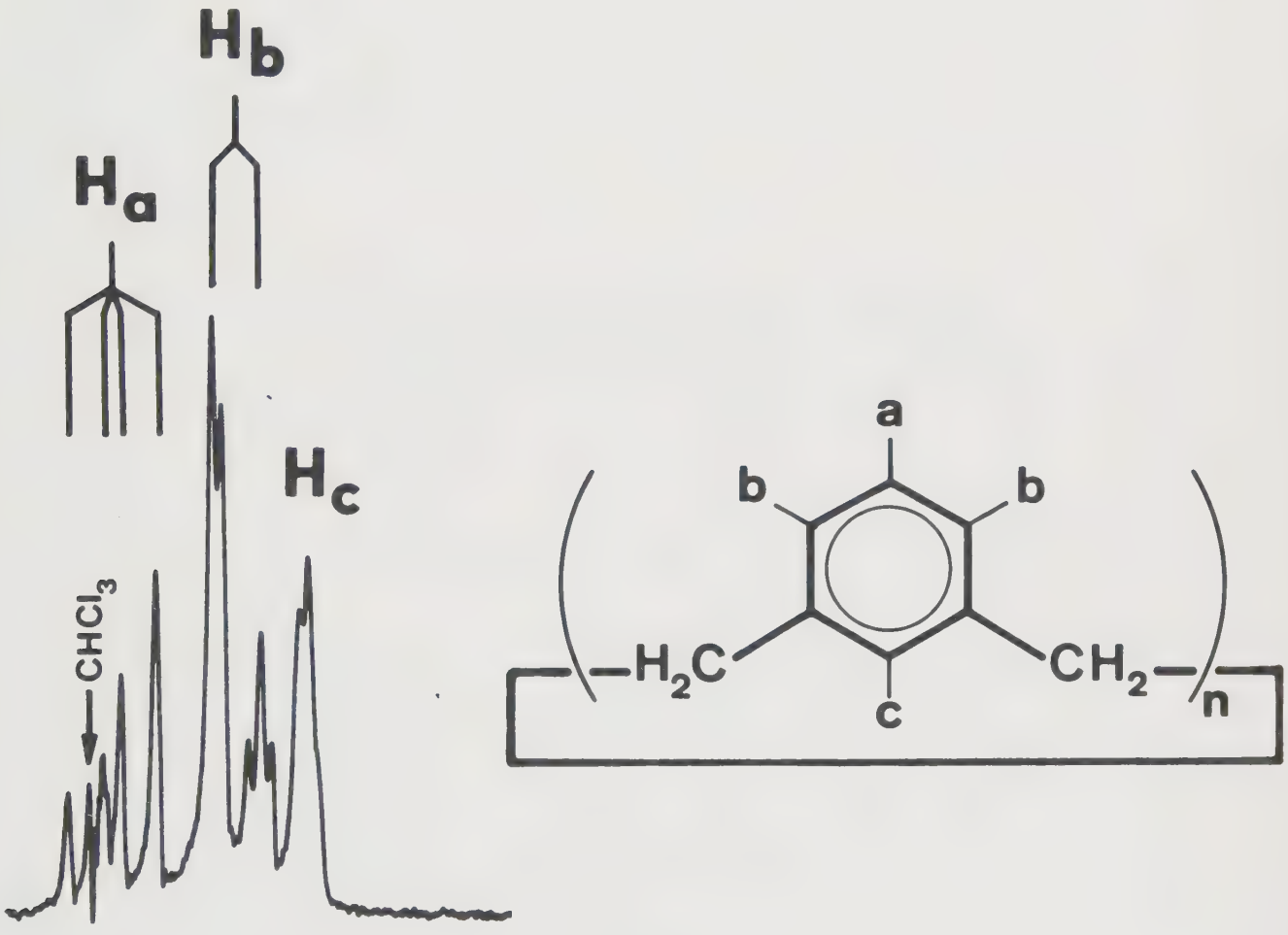



Fig.22

$AB_2C$ - System der aromatischen Protonen in den [2.2. ...]Metacyclophanen (Spektrum von Octa-m-xylylen, n = 8).

Die chemischen Verschiebungen der aromatischen und aliphatischen Protonen sind aus Tabelle 4 zu entnehmen. Als Vergleich wurden wiederum die bekannten Daten von Hexa- und Octa-m-xylylen mitangegeben. Mit grösser werdendem Ring ist eine deutliche Verschiebung der Resonanzsignale der aromatischen Protonen nach höherem Feld zu beobachten (bis zu 0,1 ppm zwischen dem Hexameren und dem Decameren). Durch den nahezu konstant bleibenden Wert des $H_c$-Protons, kommt diese Verschiebung auch in Fig.23, wo die NMR-Spektren der grossen Makrocyclen gezeigt werden, deutlich zum Ausdruck. Von Hepta- zu Deca-m-xylylen wird das $H_c$-Signal allmählich von dem $H_b$-Multiplett überdeckt.

Tab.4 Chemische Verschiebungen der höheren [2.2. ...]Metacyclophane. Spektren aufgenommen in $CDCl_3$ bei 100 MHz mit TMS als interner Standard ( $\delta$ in ppm)

| m - Xylylen | $H_a$ | $H_b$ | $H_c$ | $H_d$ |
|---|---|---|---|---|
| Hexa - | 7,21 | 7,02 | 6,91 | 2,81 |
| Hepta- | 7,16 | 6,95 | 6,82 | 2,78 |
| Octa - | 7,14 | 6,94 | 6,83 | 2,78 |
| Nona - | 7,12 | 6,92 | 6,83 | 2,78 |
| Deca - | 7,1o | 6,9o | 6,82 | 2,78 |

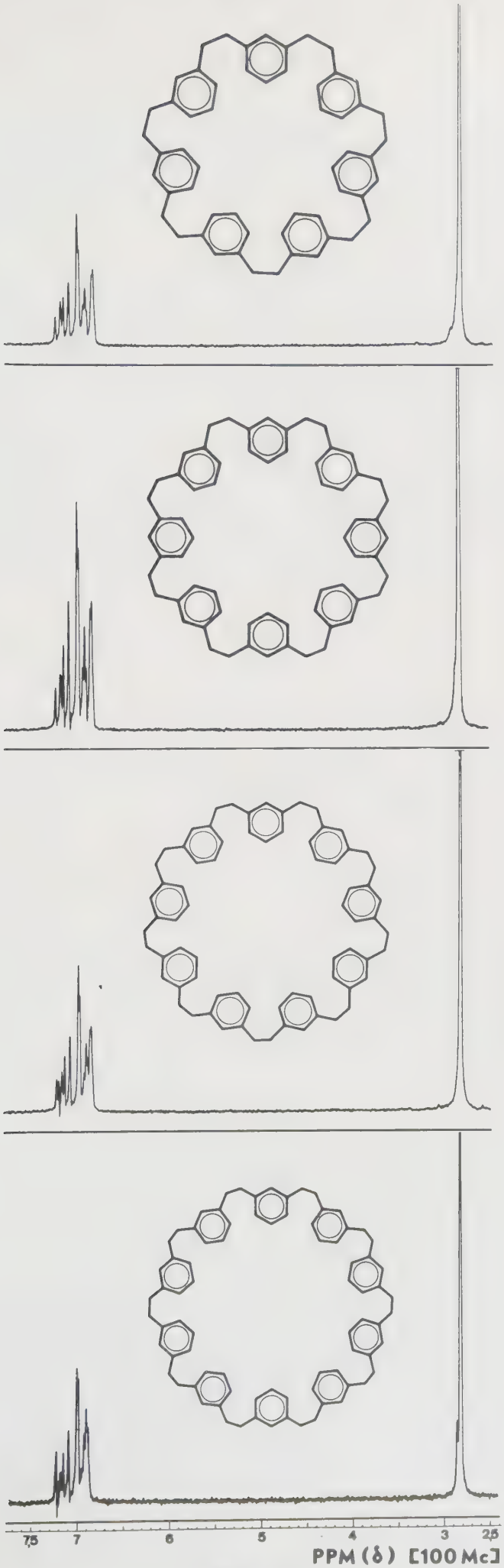
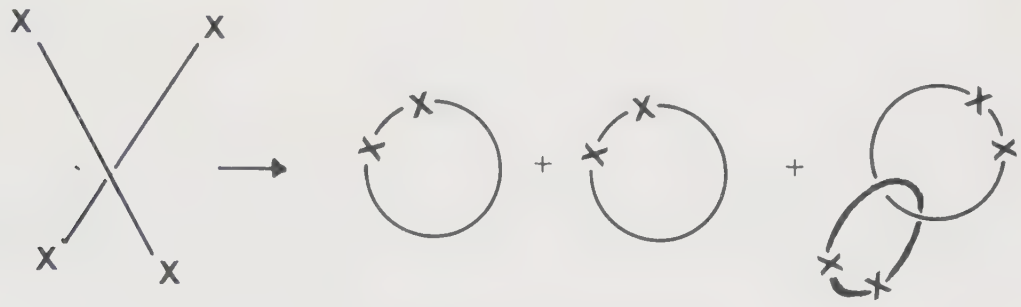



Fig.23

## 4. Zwei dünnschichteinheitliche Produkte A und B : C a t e n a - Verbindungen?

Die Leichtigkeit einer Cyclisierungsreaktion wird von dem Spannungsfaktor und der Wahrscheinlichkeit für eine genügende Näherung der Kettenenden bestimmt.Diese letztere nimmt bekanntlich mit zunehmender Kettenlänge und Ringgrösse ab. In relativ konzentrierten Lösungen (wie dies bei unseren Versuchen der Fall war) sollte die Wahrscheinlichkeit, dass sich bei der Cyclisierung zwei Ketten catenanartig miteinander verbinden, mit ansteigender Kettenlänge zunehmen.



Auf eine solche Ueberlegung (zusammen mit den erhaltenen spektroskopischen Daten) stützt sich unsere Annahme, dass zwei, in einer Rohausbeute von ca. 0,1 % anfallende Produkte, C a t e n a - Verbindungen sein könnten.

Nach der säulenchromatographischen Abtrennung von Deca-m-xylylen, konnten, durch Steigerung der Polarität des Eluiermittels (n-Hexan / 1,5 % Essigester), zwei weitere Fraktionen gesammelt werden, die als Hauptmenge die Produkte A und B enthielten. Die Reinigung der isolierten Verbindungen erfolgte durch Kristallisation aus Pentan (Hexan für B) und Methanol oder durch präparative Dünnschichtchromatographie. Mit beiden Aufarbeitungsmethoden gelang man zu zwei dünnschichtchromatographisch einheitlichen Substanzen (Schmelzpunkte: A ,73-74°C - B ,9o-91°C).

Fig.24 zeigt die $R_f$-Werte im Vergleich zu den höheren Metacyclophanen.

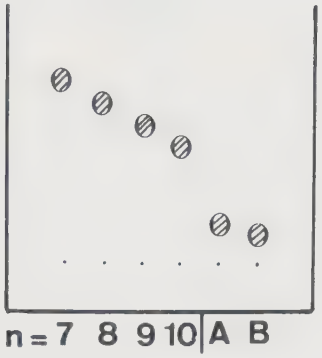



Fig.24

Die massenspektrometrsiche Analyse ergab für beide Verbindungen zwei beständige Parent-Peaks:

A m/e 832 = Masse des cyclischen Octameren
m/e 728 = Masse des cyclischen Heptameren

B m/e 936 = Masse des cyclischen Nonameren
m/e 832 = Masse des cyclischen Octameren

In beiden Spektren treten oberhalb der angegebenen Spitzen (besonders im Bereich m/e 1500 - 1800) keine Signale auf. Unterhalb der Parent-Peaks sind aber die vetrauten Dreiergruppen (siehe Fig.21) deutlich sichtbar. Umkristallisierte u n d chromatographierte Präparate ergaben das gleiche Resultat.
Die Absorptionsbanden im UV-Spektrum von A unterscheiden sich nicht von den bei Octa- und Hepta-m-xylylen beobachteten. Die Extinktionskoeffizienten, die ja in der homologen Reihe als Funktion des Molekulargewichtes erscheinen (24), sind aber viel grösser:

| | $\lambda_1$ | $\varepsilon_1$ | $\lambda_2$ | $\varepsilon_2$ | $\lambda_3$ | $\varepsilon_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Octa - | 258 | 174o | 265 | 22oo | 273 | 195o |
| A | 257 | 285o | 264 | 325o | 272 | 28oo |

Eine lineare Extrapolation ergibt für das Produkt A eine Masse der Grössenordnung 115o.

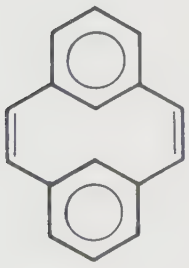
Die NMR-Spektren von A und B ähneln sehr stark demjenigen von Deca-m-xylylen (Fig.23). Zusätzlich enthalten sie aber drei Signale bei 2,28 , 3,33 und 4,38 ppm. Eine Integration dieser Signale zusammen mit demjenigen der Methylenprotonen bei 2,8o ppm ergibt für aromatische und aliphatische Protonen genau ein Verhältnis 1 : 1. Weder die Lage noch die Intensität dieser Signale ändern sich bei Aufnahmen nach langer Trocknung der Substanzen oder bei erhöhter Temperatur (bis 18o° in Diphenyläther).
Informationen über das Verhalten von Aggregaten, die aus mechanisch miteinander verknüpften Einzelkomponenten bestehen ( C a t e n a n e (36) und R o t a x a n e (37) ), im Kernresonanzexperiment, liegen unseres Wissens bisher nicht vor.

Eindeutige Strukturbeweise würde man mit weiteren physikalischen Untersuchungen sicher erbringen können. Vor allem wäre eine schonendere Molekulargewichtsbestimmung entscheidend gewesen. Wegen der zu kleinen Substanzmengen war eine solche aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchführbar.

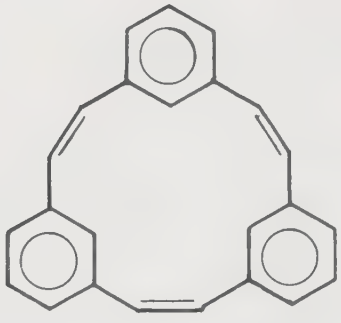
# III. [2.2. ...] METACYCLOPHAN-POLYENE

## 1. Ueber die Reaktion einiger Metacyclophane mit NBS

Wiederholte Versuche, den von PELLEGRIN (38) isolierten und als [2.2]Metacyclophan-1,9-dien angesprochenen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ (XVI) darzustellen, blieben bisher erfolglos (39, 40). Dabei zeigte sich unter anderem, dass [2.2]Metacyclophan bei der Einwirkung von NBS direkt in Tetrahydropyren übergeht (4o). Die geglückte Synthese von [2.2.2.2.2.2]Metacyclophanhexaen (IX), das aus Hexa-m-xylylen über ein Dodecabromderivat und anschliessende Debromierung mit Zn in DMF erhalten wurde (25), regte zur Untersuchung der allylischen Bromierung bei anderen Gliedern in der homologen Reihe der Metacyclophane an.



XVI



XVII

XVIII

IX

Von besonderem Interesse für solche Versuche sind Tri- und Penta-m-xylylen. Nach Kalotten- und Dreiding-Modellen müsste die erstgenannte Verbindung zu einem [2.2.2]Metacyclophantrien führen (XVII), welches nur in einer all-cis-Konformation vorliegen kann. Die drei Benzolringe liegen in den Flächen einer Tetraederspitze. [2.2.2.2.2]Metacyclophan-pentaen (XVIII) wird hingegen wahrscheinlich eine ebene oder nahezu ebene all-trans-Konfiguration bevorzugen.

In Tabelle 5 sind die Resultate der Bromierungsversuche zusammengefasst. Während bei Hexa-m-xylylen ein Ueberschuss von mindestens 30 % NBS notwendig ist, müssen bei den kleineren Ringen zur Gewinnung analysenreiner Präparate genauere Versuchsbedingungen eingehalten werden.

Tab.5 Bromgehalt von [2.2. ...]Metacyclophan-bromiden (Umsetzungen bei konstanter Konzentration in $CCl_4$).

| Bromid | Smp. (Zers.) °C | $Br_{ber}$ % | $Br_{gef}$ % | NBS-Ueberschuss in % |
|---|---|---|---|---|
| Hexabrom-tri-m-xylylen $C_{24}H_{18}Br_6$ | 75 - 80 | 61,01 | 61,0<br>63,5 | 10<br>20 |
| Decabrom-penta-m-xylylen $C_{40}H_{30}Br_{10}$ | 185-190 | 61,01 | 58,2<br>61,2<br>65,4 | 10<br>20<br>30 |
| Dodecabrom-hexa-m-xylylen $C_{48}H_{36}Br_{12}$ | 230-233 | 61,01 | 60,45 | 30 |

Die Eliminierung von Brom wurde mit Zn-Staub in siedendem Dimethylformamid durchgeführt. Dabei konnte das Pentaen XVIII in Form hellgelber Prismen rein isoliert werden. Wegen der kleinen

Substanzmengen war es hingegen nicht möglich, das Trien XVII aus dem durch Fällen der DMF-Lösung mit Wasser erhaltenen Rohprodukt rein zu gewinnen. Eine massenspektrometrische Untersuchung dieses Gemisches ergab jedoch als Basis-Peak m/e 3o6 (XVII) neben m/e 3o8 (im Verhältnis 25:1o) und kleinere Spitzen bei m/e 322 und 324 (hydroxylierte Produkte).

## 2. [2.2.2.2.2]Metacyclophan-all-trans-pentaen

Das Molekulargewicht von XVIII wurde massenspektrometrisch bestimmt. Neben dem Signal des Molekel-Ions bei m/e 51o und dem dazugehörigen $^{13}C$-Isotopenpeak bei m/e 511 (ungefähres Verhältnis 2:1) lässt das Massenspektrum keine starke Fragmentierung erkennen. Die ersten nennenswerten Peaks unterhalb m/e 51o (relative Intensität 100) erscheinen bei m/e 223 und m/e 149, mit einer relativen Intensität von 2 und 17,5.

Das NMR-Spektrum von [2.2.2.2.2]Metacyclophan-pentaen ist in Fig.25 abgebildet (aufgenommen in Perdeutero-dimethylsulfoxyd - CAT, 3o Durchgänge).

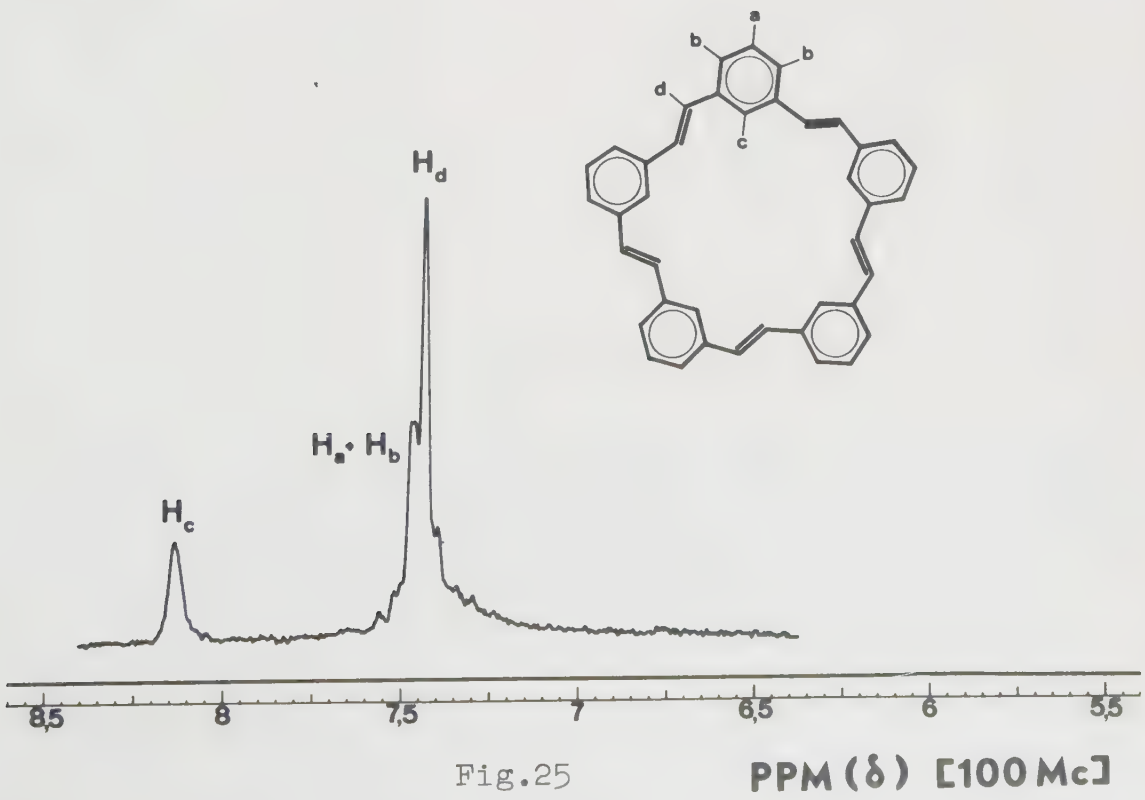
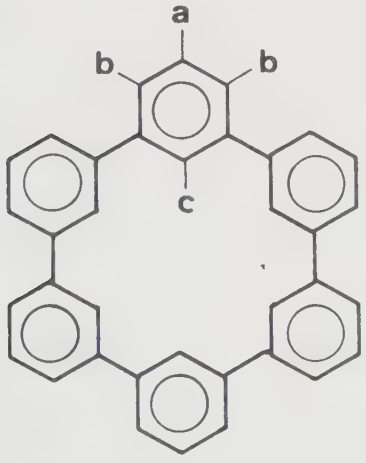
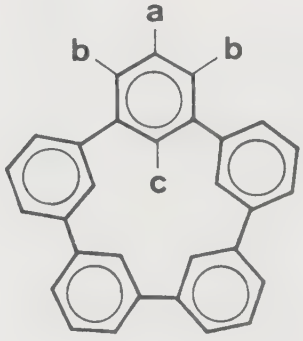



Fig.25

Das Spektrum kann als $AB_2C$-System, überlagert von einem Singlett bei 7,44 ppm für die Vinylprotonen, interpretiert werden. Aus den experimentellen Daten lassen sich die chemischen Verschiebungen von $H_a$ und $H_b$ nicht genau bestimmen, was eine Berechnung der Bandenlage und deren Intensität für das $AB_2$ - System erschwert. Für die $H_c$ - Protonen beobachtet man eine chemische Verschiebung von 8,15 ppm, was gegenüber dem Hexaen IX einer um 0,25 ppm bei tieferem Feld liegenden Absorption entspricht. Dies stimmt mit den von STAAB und BINNIG in der Reihe der Poly-m-phenylene festgestellten Verhältnissen überein: "... die Resonanz der inneren Wasserstoffe erfolgt bei um so niedrigerem Feld, je kleiner für diese Protonen die Entfernung zu den übrigen benzoiden Ringen und die HH-Abstände sind" (41). Die $H_c$-Protonen von Hexa- und Penta-m-phenylen (XIX und XX) absorbieren ebenfalls bei tiefstem Feld (8,38 und 8,44 ppm).




XIX




XX

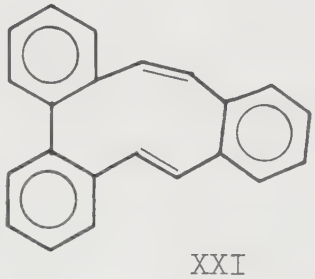
Es ist naheliegend, das UV-Spektrum von XVIII mit demjenigen von [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-all-trans-hexaen (IX) und von trans- und cis-Stilben zu vergleichen (Tabelle 6).

Tab.6 UV-Spektren von cis- und trans-Stilben und von [2.2.2.2.2]Metacyclophan-pentaen und [2.2.2.2.2.2] Metacyclophan-hexaen (in Dioxan).

| | $\lambda_1$ / $\epsilon_1$ nm | $\lambda_2$ / $\epsilon_2$ nm | Inflexionen nm |
|---|---|---|---|
| trans-Stilben | 302/21ooo | 325/2oooo | 342/3oo |
| cis-Stilben * | 280/1o45o | | |
| Pentaen XVIII | 302/121500 | | 330/312 |
| Hexaen IX | 303/152ooo | | 332/315 |

* in Aethanol

Das Spektrum spricht deutlich für das Vorliegen von fünf trans-Doppelbindungen in XVIII ohne eingeschränkte Drehbarkeit. Cis-Doppelbindungen oder Fixierung der trans-Doppelbindungen ausserhalb der Ringebene würden mit einer kürzerwelligen Absorption verbunden sein. So zeigt zum Beispiel das von SONDHEIMER (42) synthetisierte Mono-trans-1.2:3.4:7.8-tribenz[1o]annulen (XXI) Absorptionsmaxima bei 242 nm ($\epsilon$ 339oo) und 286 nm ($\epsilon$ 1o7oo).



XXI

## 3. Photochemische Versuche zur Dehydrierung von [2.2.2.2.2.2] Metacyclophan-all-trans-hexaen

Die folgenden Ausführungen befassen sich mit einigen photochemischen Untersuchungen, welche anschliessend an die Synthese der Metacyclophan-polyene unternommen wurden. Es galt, die Möglichkeit einer Uebertragung der lichtinduzierten Phenanthrensynthese aus trans-Stilben auf die Synthese von [12]Coronaphen, ausgehend von [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-hexaen, abzuklären (vgl. Fig.26).

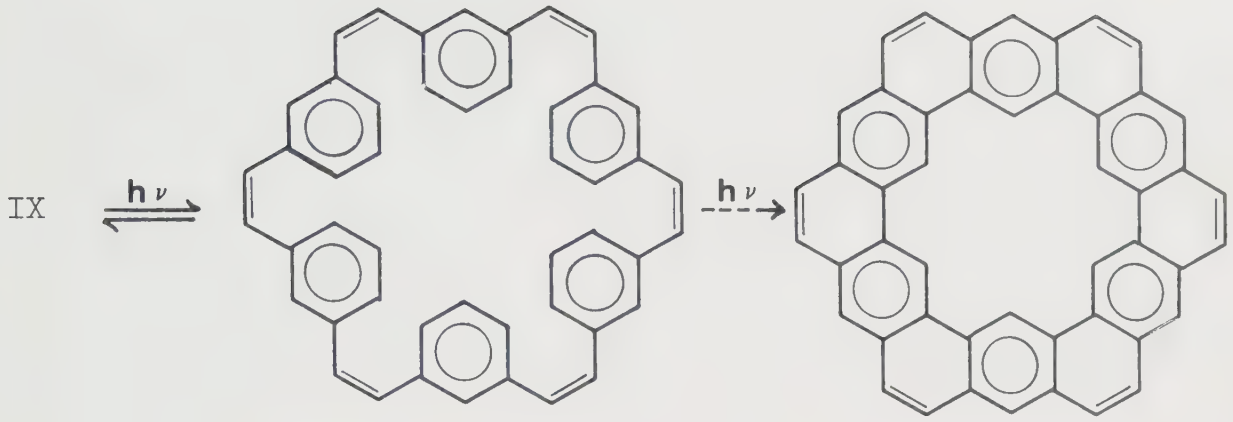
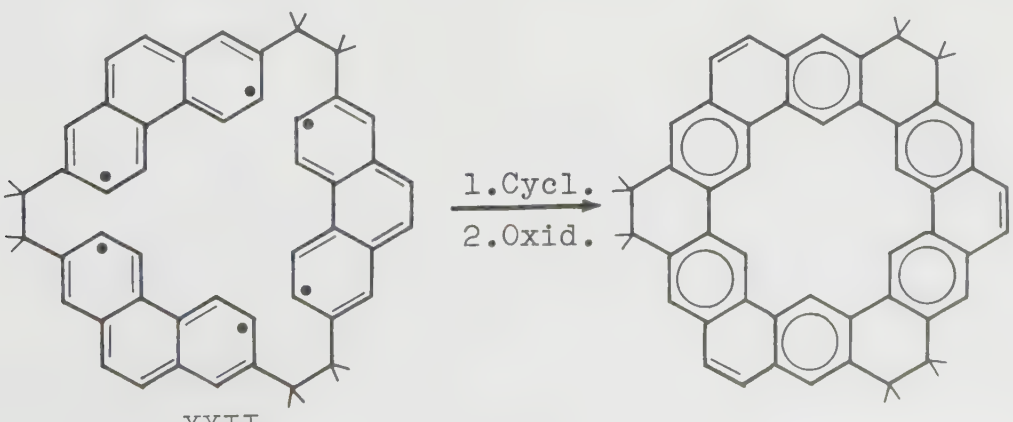



Fig.26

Die erzielten Erfolge in der gleichzeitig untersuchten Phenanthrenreihe (vgl.Kap.IV und V), verschoben das Hauptgewicht der Arbeit in diese Richtung. Dabei liess die Isolierung von [2.2.2](2,7)Phenanthrenophan (XII, Seite 19) eine neue Möglichkeit erblicken, zum [12]Coronaphengerüst zu gelangen. Durch lichtinduzierte Anregung der 9,1o-Doppelbindungen, könnte versucht werden, über die radikalische Grenzformel XXII zu Hexahydro-[12]coronaphen zu gelangen. Die Fixierung der drei Phenanthrenuntereinheiten durch die drei aliphatischen Brücken in der gewünschten Anordnung, sollte den Ablauf der Reaktion wesentlich begünstigen (Fig.27)

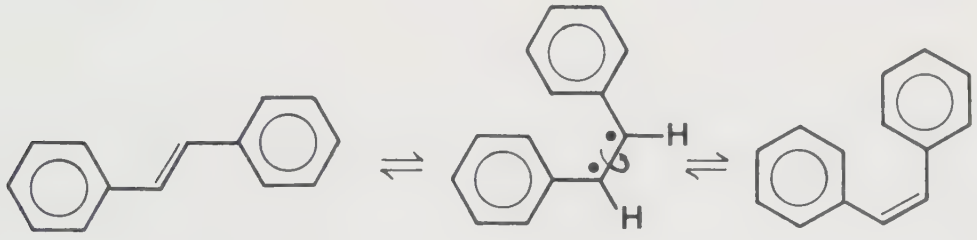



XXII

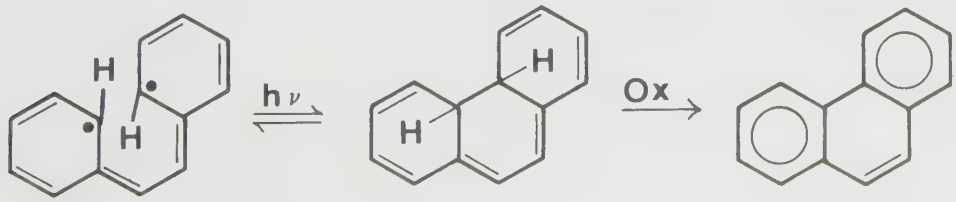
Fig.27

a) Theorie zur Photocyclisierung der Stilbene

Die photochemische Cyclodehydrierung von cis-Stilben zu Phenanthren bildet eines der bestuntersuchten Kapitel der lichtinduzierten Reaktionen. Trotzdem ist der Mechanismus dieser Photoreaktion noch nicht genau geklärt. Die Bildung von Phenanthren ist sowohl aus cis- wie auch aus trans-Stilben möglich. Bei der Belichtung stellt sich nämlich nach kurzer Zeit ein lösungsmittel- und anregungsfrequenzabhängiges, photochemisches Gleichgewicht ein:

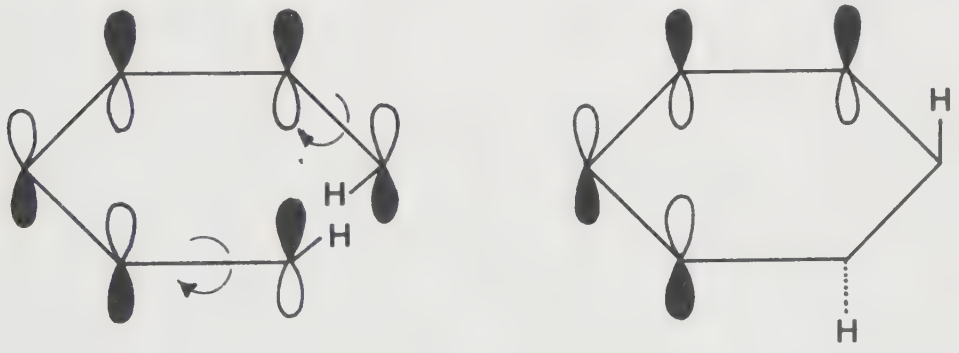



Die Anregung der olefinischen Doppelbindung in cis-Stilben führt zu einem 4a,4b-Dihydrophenanthren, aus dem durch Oxidation Phenanthren entsteht. Die Reaktion verläuft vermutlich über einen angeregten Zustand von cis-Stilben. Wird nämlich trans-Stilben unter Bedingungen bestrahlt, bei denen das gebildete cis-Isomere nicht absorbiert, so ist keine Phenanthrenbildung zu beobachten. Weiter erfolgt die Cyclisierung nur in Spuren, wenn cis-Stilben mit Licht des Wellenbereiches 29o-31o nm bestrahlt wird (die Absorptionsbande der Aethylendoppelbindung liegt bei 313 nm).

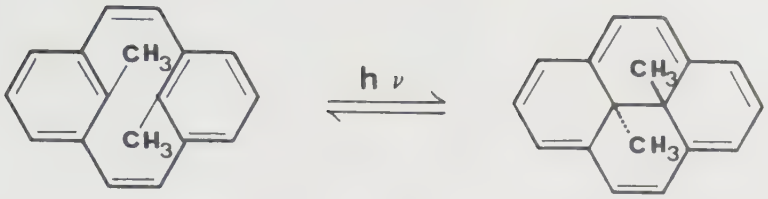


Die Stereochemie des 4a,4b-Dihydrophenanthrens ist ebenfalls noch nicht genau bekannt. Betrachtet man die Reaktion als einen elektrocyclischen Ringschluss eines 1,3,5-Hexatriens zu einem Cyclohexadien (1,3), so ist nach den WOODWARD-HOFFMANN-Regeln eine trans-Stellung der H-Atome zu erwarten:

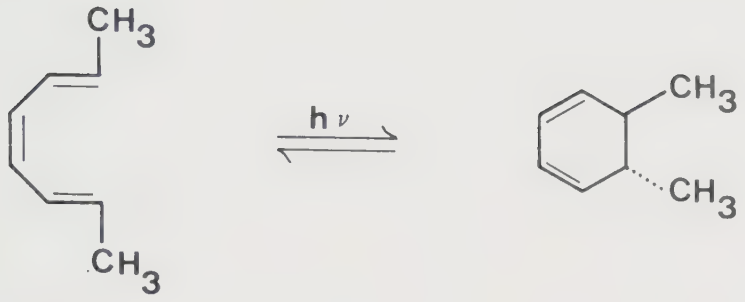
Die photochemische Cyclisierung wird durch die Symmetrie des tiefsten unbesetzten MO-Orbitals bestimmt. Hexatrien besitzt sechs MO-Orbitale,wovon drei doppelt besetzt sind (vgl.Seite 4 und 5). Das beteiligte Orbital ist das antibindende $\Psi_4^\circ$. Die Reaktion erfolgt bei einem $6\pi$-Elektronensystem in einem c o n r o t a t o r i s c h e n Prozess:




Photochemische Gleichgewichte, die den sterischen Verlauf der Cyclisierung zu bestätigen scheinen, sind bei analogen Systemen beobachtet worden.




(44)




(45)

b) Vorläufige Resultate eigener Untersuchungen

Es soll hier über einige interessante Zwischenresultate, welche bei Bestrahlungsversuchen mit [2.2.2.2.2.2]Metacyclophanhexaen (IX) erhalten wurden, kurz berichtet werden.

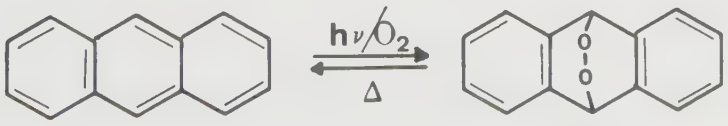
Eine $1{,}45.10^{-5}$ molare, farblose Lösung von 9 mg Hexaen IX in 1000 ml Benzol färbt sich, nach sechsstündiger Bestrahlung unter Luft, gelb. Im UV-Spektrum erscheinen zwei neue Absorptionsbanden bei 375 und 396 nm, währenddem die Hauptbande der Ausgangslösung (bei 303 nm) eine bathochrome Verschiebung erfährt. Aus der eingedampften Lösung können, nach Kristallisation aus Benzol, 2 mg gelbe Mikrokristalle gewonnen werden (Smp. > 300°C). Das linienarme Massenspektrum dieser Substanz zeigt einen intensiven Parent-Peak bei m/e 612, d.h. gegenüber der Ausgangsverbindung ein unverändertes Molekulargewicht. Grössere Ansätze sollen zeigen, ob es sich dabei um ein Isomerisierungsprodukt von trans- zu cis-[2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-hexaen handelt.

Unter analogen Versuchsbedingungen, wie sie bei der Synthese mehrkerniger Aromaten (43) wiederholt und mit Erfolg angewandt wurden, versuchte man die in Fig.26 skizzierte Umsetzung durchzuführen. Nach 7 Stunden Bestrahlung einer Lösung von 18 mg Hexaen IX in 21o ml Benzol und bei Anwesenheit äquimolarer Mengen Jod mit einer Hg-Mitteldrucklampe, liessen sich 28 mg (!) eines orange-braunen, unter dem Mikroskop mikrokristallin erscheinenden Produktes abfiltrieren. Die Elementaranalyse der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von THF, unlöslichen Verbindung ergab folgende Zusammensetzung:

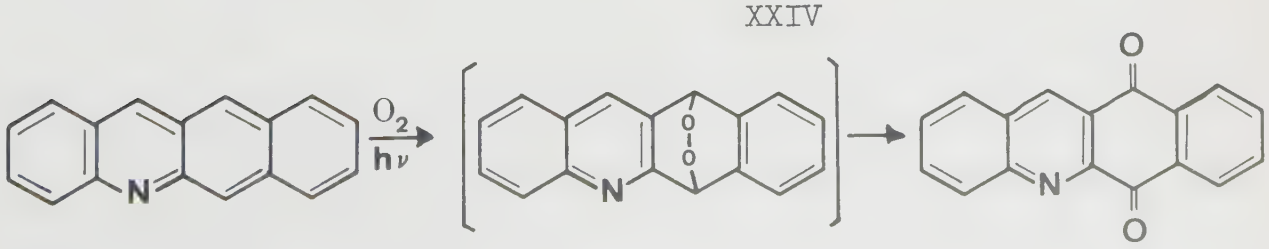
C 57,5 % - H 3,6 % - O ca.29 % - J 2,4%
(berechnet für [12]Coronaphen, $C_{48}H_{24}$, ist C 95,97 % - H 4,o3 %)

Von der Probe liess sich, trotz Tiegeltemperaturen bis 400°C, kein Massenspektrum aufnehmen. Auch aus weiteren spektroskopischen Daten, die mit dem Rohprodukt erhalten wurden, können keine Anhaltspunkte für eine bestimmte Struktur gewonnen werden. Bemerkenswert ist die Zunahme des %-Gehaltes an Kohlenstoff beim Erhitzen der Substanz: nach 12 Stunden Trocknung im Hochvakuum bei 17o°C lieferte eine C-H-Bestimmung für C 63,5% und für H 3,9 %.

Bekanntlich können sich bei der Belichtung organischer Verbindungen,durch Einwirkung von Sauerstoff Peroxide bilden (46). Im Gegensatz zu Benzol und Naphtalin, bildet zum Beispiel Anthracen das Peroxid XXIV. Vereinzelt werden bei den Acenen die entsprechenden Chinone isoliert (47).




XXIV

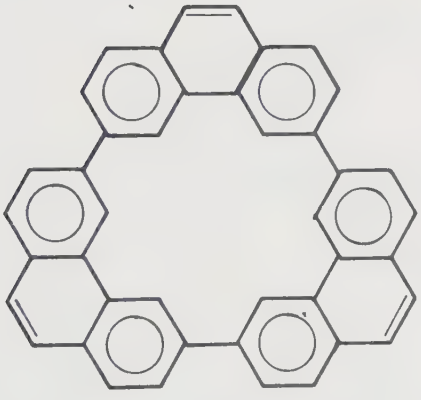


Zweifellos handelt es sich bei der isolierten Verbindung ebenfalls um ein durch lichtkatalysierte Anlagerungsreaktion entstandenes, stark O-haltiges Produkt. Seine Struktur abzuklären (z.B. durch Umsetzung von IX unter verschiedenen Reaktionsbedingungen) wird Ziel einer späteren Untersuchung sein.

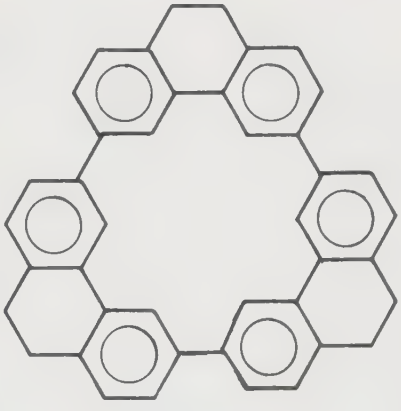
# IV. [2.2. ...] (2,7) P H E N A N T H R E N O P H A N E

## 1. Einleitung und Nomenklatur

Obwohl das Phenanthrengerüst vielfältig in natürlichen und synthetischen Produkten vorkommt, sind bis heute in der Literatur noch keine cyclischen Verbindungen beschrieben worden, welche überbrückte Phenanthreneinheiten enthalten. Einzig das von STAAB synthetisierte (48), aus drei direkt miteinander verknüpften Phenanthreneinheiten bestehende 3.6'; 3',6'';3'',6-Triphenanthrylen (XXIII) und dessen Hexahydroderivat XXIV könnten zu dieser Reihe gezählt werden.



XXIII

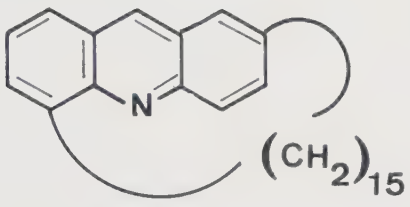


XIV

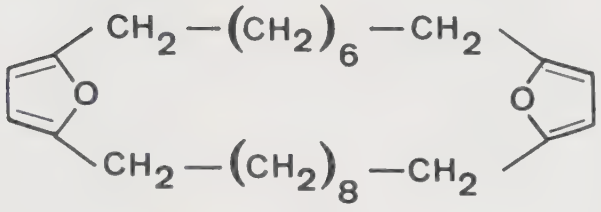
Im Hinblick auf die Synthese von [12]Coronaphen aus drei Untereinheiten synthetisierten wir eine Reihe von Ringsystemen, welche aus überbrückten Phenanthreneinheiten aufgebaut sind. Für die Bezeichnung dieser in Kap.IV und V beschriebenen Makrocyclen wurde die von SMITH in seinem Buch "Bridged Aromatic Compounds" vorgeschlagene und in neuerer Zeit allgemein angewandte Nomenklatur (49) verwendet.

Dem allen überbrückten, aromatischen Verbindungen gemeinsamen Stamm " - phan ", wird ein Präfix vorangestellt, welches sich vom beteiligten aromatischen System ableitet. In eckigen Klammern wird durch eine Zahl die Anzahl $-CH_2-$Gruppen, die in einer Brücke vorhanden sind, angegeben. Die Anzahl dieser Zahlen gibt die Anzahl Brücken an. Die Ueberbrückungsstellen werden durch Zahlen in runden Klammern gekennzeichnet.

Beispiele :



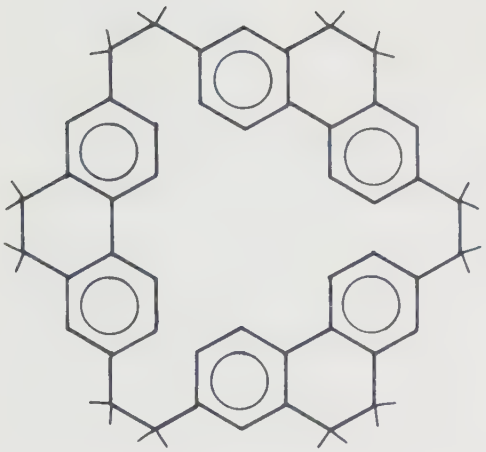

[15] (2,5) - Acridinophan




[10,8] (2,5)- Furanophan

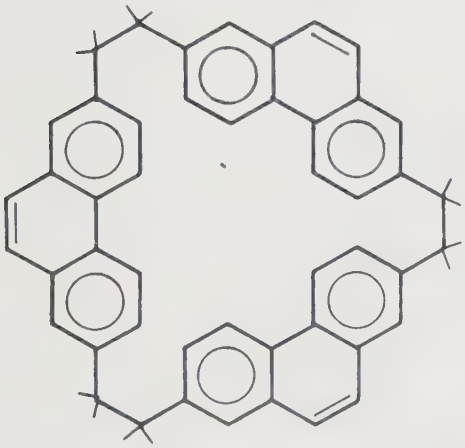
Damit wurde im verwirrenden Chaos der Nomenklatur überbrückter Systeme etwas Ordnung geschaffen. Die Strukturformeln dieser Verbindungen, die bereits mehr als einem Dutzend Klassen angehören, lassen sich in relativ einfacher Weise und mit Sicherheit aus dem Namen ableiten.

Die im Laufe der vorliegenden Arbeit synthetisierten P h e n a n t h r e n o p h a n e sind mit ihrer Bezeichnung in Fig.28 zusammengestellt.



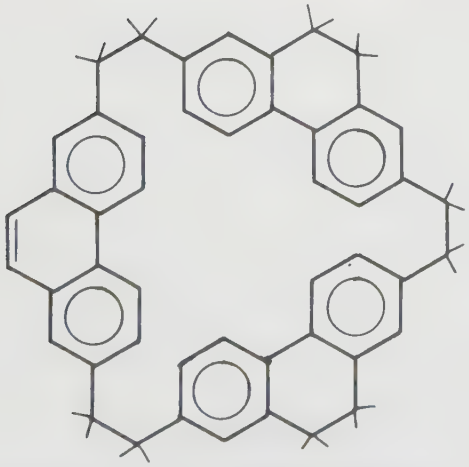
9,1o;9',1o';9'',1o''-Hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan (XI)

9,1o;9',1o';9'',1o'';9''',1o''';9'''',1o''''-Decahydro-[2.2.2.2.2](2,7)phenanthrenophan (XXVIII)

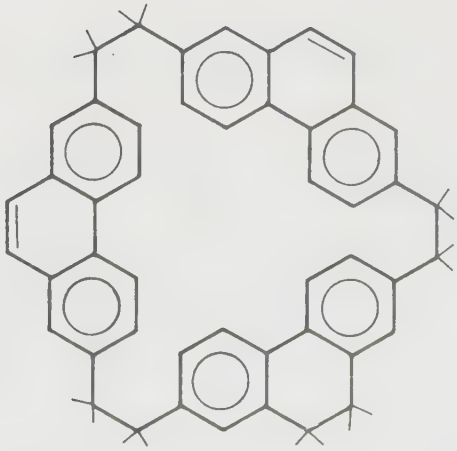


[2.2.2](2,7)Phenanthrenophan (XII)

[2.2.2](2,7)Phenanthrenophan-trien (XIII)



9,1o;9',1o'-Tetrahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan (XXXI)

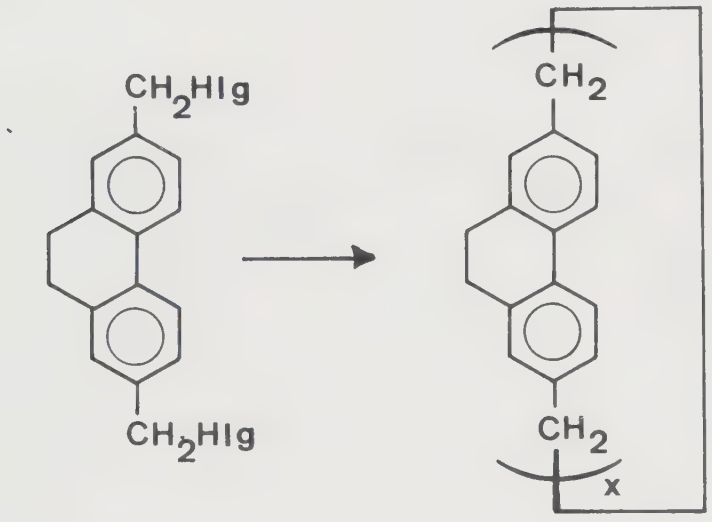


9,1o-Dihydro-[2.2.2](2,7)-phenanthrenophan (XXXII)

Fig.28

## 2. Synthesen

Bei Cyclisierungsreaktionen in der Reihe der Meta- und Paracyclophane, sowie der Pyridino- und Naphtalinophane, wurde mit Erfolg die Wurtz-Reaktion eingesetzt. Als besonders günstig erwies sich diese nicht als typische Cyclisierungsreaktion bekannte Umsetzung bei der Synthese von Ringsystemen aus Di-halogenmethyl-aromaten.
Nicht zuletzt wegen der erzielten Erfolge in der Anwendung der Wurtz-Reaktion nach der Varianten von MUELLER und ROESCHEISEN (29) bei der Synthese höherer [2.2. ...]Metacyclophane, versuchten wir nach der gleichen Methode folgende Umsetzung durchzuführen:




### a) Synthese von 2,7-Dichlormethyl-9,1o-dihydrophenanthren

9,1o-Dihydrophenanthren verhält sich in bezug auf elektrophile Substitutionsreaktionen mehr wie Diphenyl als wie Phenanthren. So wird zum Beispiel Phenanthren bei der Friedel-Craft-Acylierung bevorzugt in 3-Stellung substituiert, währenddem aus 9,1o-Dihydrophenanthren das 2-Acyl-Derivat in 90 % Ausbeute entsteht.

Da wir als Ausgangsverbindung ein disubstituiertes Phenanthrenderivat mit gesicherter 2,7-Stellung der Substituenten benötigten,

versuchten wir auf dem Umweg über das 9,1o-Dihydrophenanthrenderivat zum Ausgangsprodukt der Phenanthrenophansynthese zu gelangen.

Die Chlormethylierung von 9,1o-Dihydrophenanthren verläuft nach COOK und PRESTON (50) überraschenderweise nicht in der erwarteten Richtung. Das entstandene monosubstituierte Produkt wurde, nach Ueberführung in 3-Methyl-phenanthren, als 3-Chlormethyl-9,1o-dihydrophenanthren identifiziert. Aus diesem Grunde schlugen wir zur Darstellung von 2,7-Di-chlormethyl-9,1o-dihydrophenanthren einen längeren, aber sicheren Syntheseweg ein.

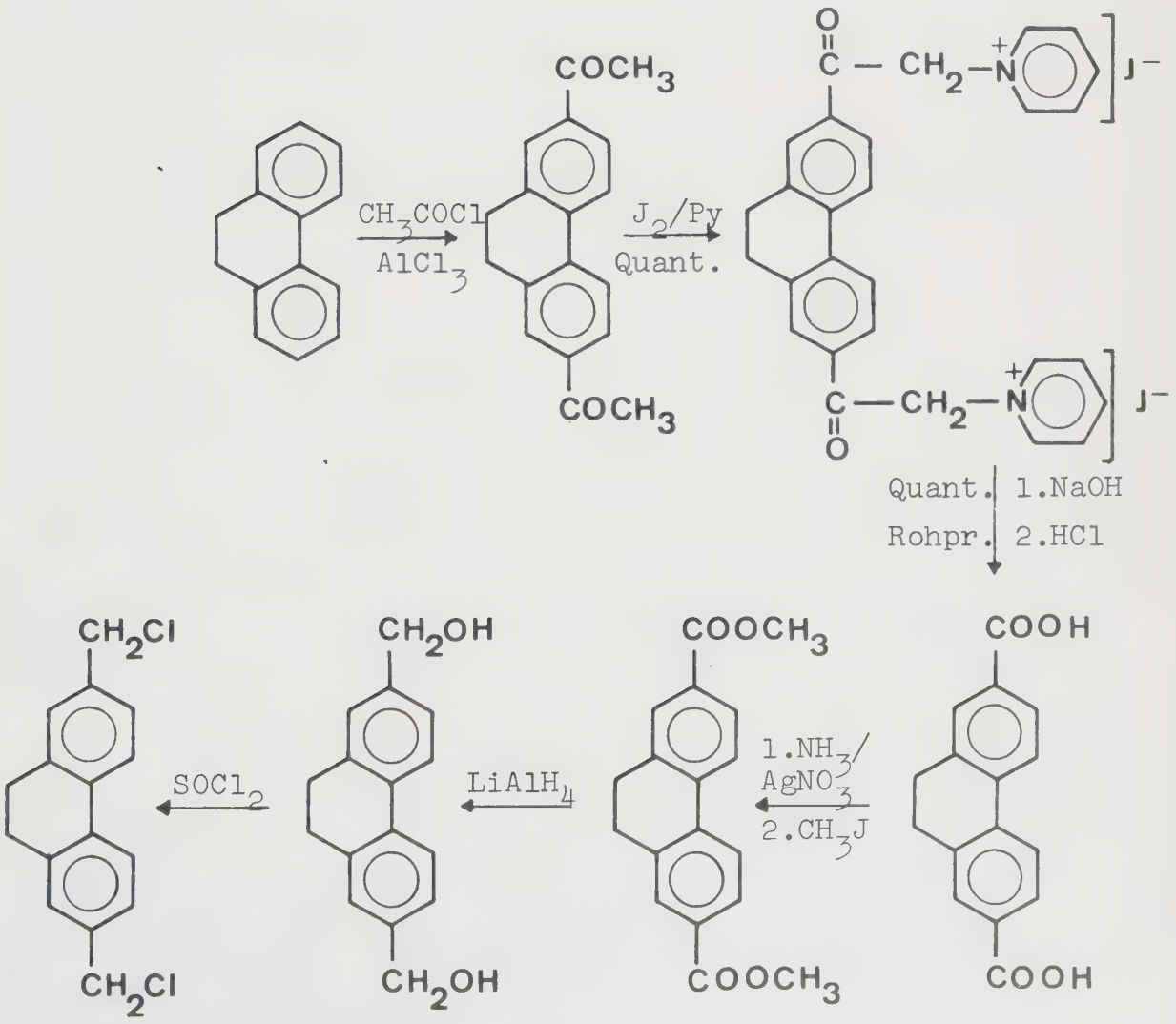



Fig.29

Wie in Fig.29 gezeigt, gelang die Darstellung der gewünschten Verbindung in einer fünfstufigen Synthese ausgehend vom bekannten 2,7-Diacetyl-9,1o-dihydrophenanthren (51).

In nahezu quantitativer Ausbeute liess sich über eine ORTOLEWA-KING-Reaktion (52) mit 2,7-Diacetyl-9,1o-dihydrophenanthren und anschliessende Säurespaltung des Pyridinium-salzes, die s e h r schwerlösliche 2,7-Dicarbonsäure herstellen. Die Veresterung dieser Säure gelang am besten mit der Silbersalz-methode. Die Reduktion des Esters mit $LiAlH_4$ und die Ueberführung des Diols in die Di-chlormethyl-verbindung boten keine Schwierigkeiten.

b) Chemischer Beweis für die Stellung der Substituenten in 2,7-Dichlormethyl-9,1o-dihydrophenanthren

Der Beweis für die Stellung der Substituenten in 2,7-Diacetyl-9,1o-dihydrophenanthren (51) stützt sich unter anderem auf die

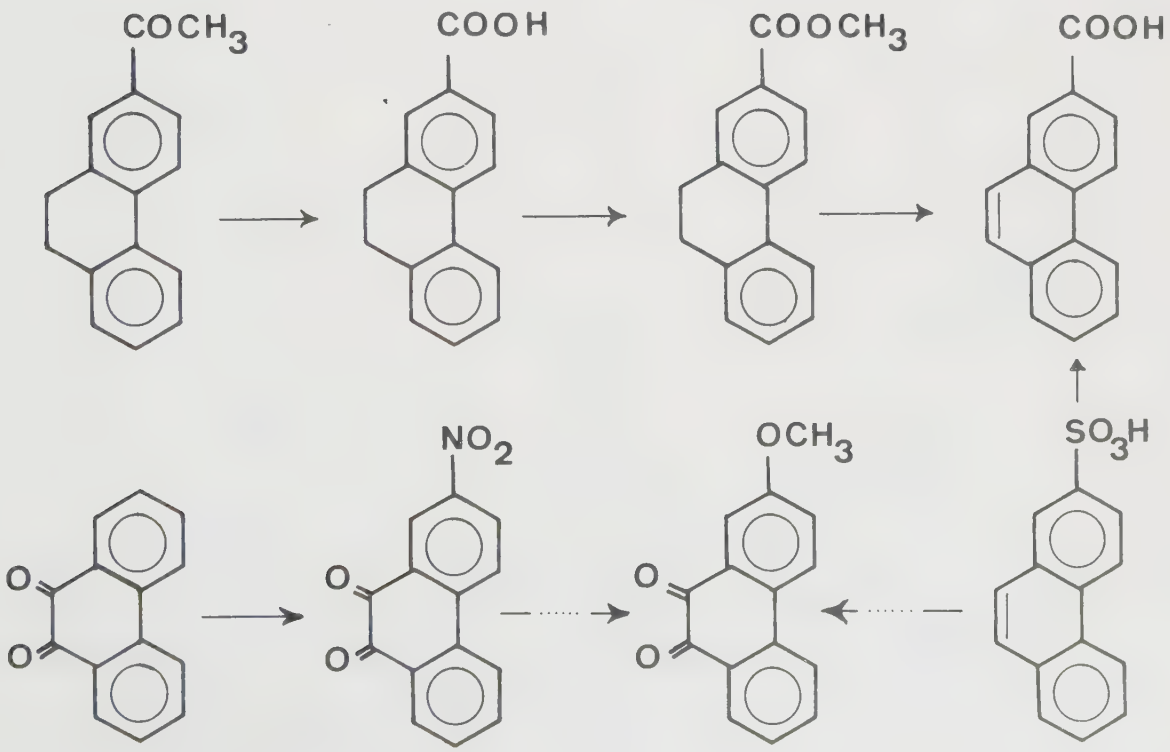



Fig.30

schon in früheren Arbeiten beschriebene (53) Monosubstitution in 2-Stellung bei der Acetylierung von 9,1o-Dihydrophenanthren. Die Festlegung der Stellung des Substituenten bezieht sich schlussendlich auf die Annahme einer Substitution in 2-Stellung bei der Nitrierung von Phenanthrenchinon (vgl.Fig.30, Zusammenstellung aus (54), (55) und (56) ).

Wir haben diese ältere Beweisführung ergänzt, indem wir die aus 2,7-Diacetyl-9,1o-dihydrophenanthren gewonnene Dichlorverbindung in zwei Stufen in das bekannte 2,7-Dimethyl-phenanthren (57) überführten. Dieselbe Verbindung vom Smp. 1o1-1o2°C erhielten wir auch in einer neuen Stufe durch Reduktion von 2,7-Dimethyl-phenanthrenchinon (58) in einer $Zn/ZnCl_2/NaCl$-Schmelze (Fig.31).

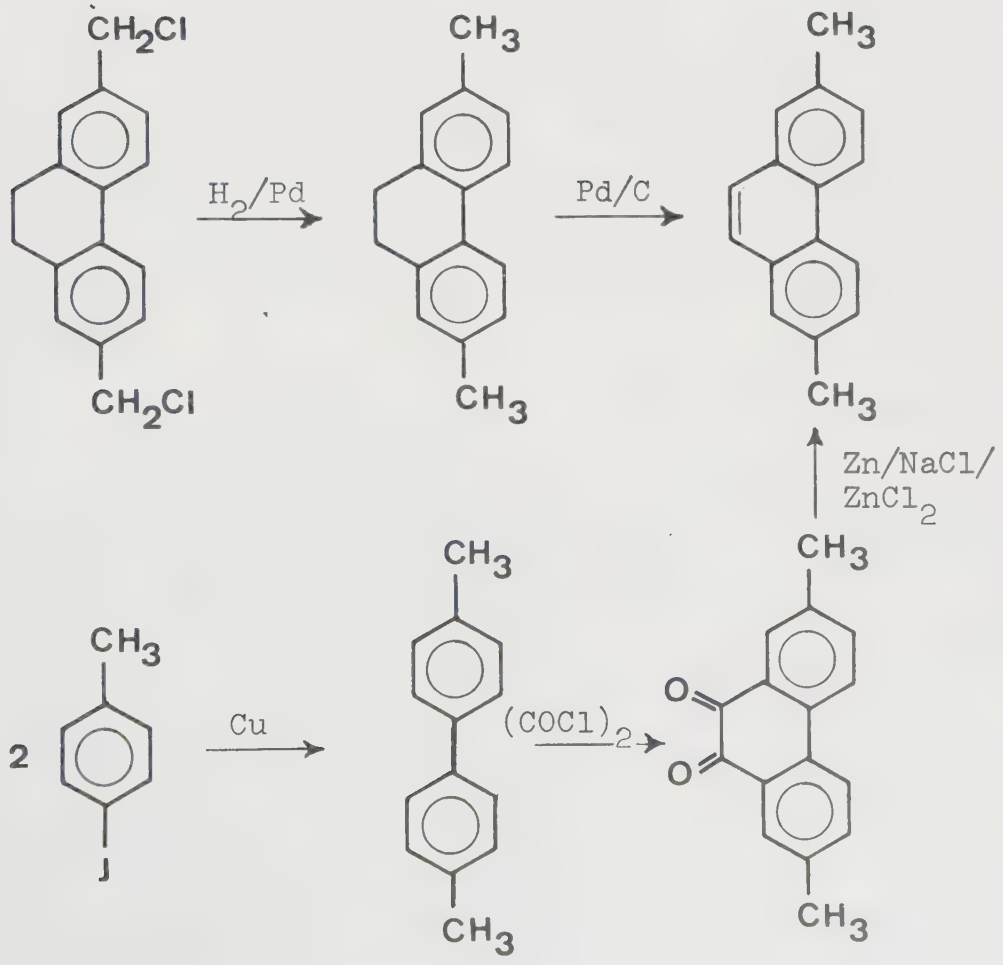



Fig.31

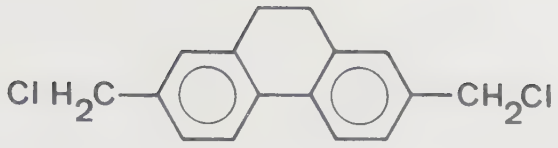
Die für eine erfolgreiche Ringschlussreaktion entscheidende 2,7-Stellung der Chlormethylgruppen in der Ausgangsverbindung wurde somit auf chemischem Wege einwandfrei bewiesen. Weitere Beweise ergeben sich zusätzlich aus den in Kap.VII diskutierten spektroskopischen Daten.

c) Die Wurtz-Reaktion mit 2,7-Di-chlormethyl-9,1o-dihydrophenanthren

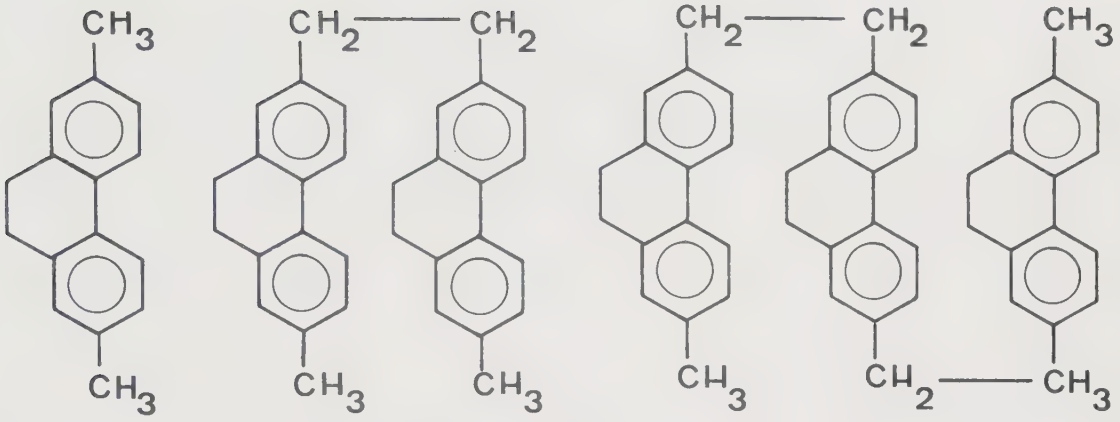
Die Umsetzung von 2,7-Di-chlormethyl-9,1o-dihydrophenanthren mit Na, unter den sich für eine Cyclisierungsreaktion als günstig erwiesenen Versuchsbedingungen der Wurtz-Reaktion nach der Variante von MUELLER und ROESCHEISEN (THF als Lösungsmittel, Tetraphenyläthylen als Katalysator, -80°C), ergab ein sehr uneinheitliches Rohprodukt. Es zeigte sich, dass trotz dem Arbeiten bei sehr tiefer Temperatur, neben den cyclischen Verbindungen, auch offenkettige Produkte durch Reduktion entstehen. Auch das Arbeiten bei verschiedenen Konzentrationen änderte die Zusammensetzung des Rohproduktes nur unwesentlich. Das Gemisch liess sich aber durch säulenchromatographische Verfahren sehr sauber in die einzelnen Komponenten auftrennen. In Tab.7 sind die erhaltenen Rohausbeuten der in Fig.32 gezeigten Verbindungen angegeben.

Tab.7 Gehalt des Rohproduktes an Phenanthrenophanen und offenkettigen Analoga.

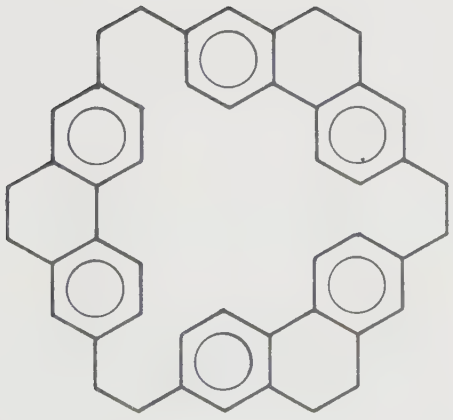
| Verbindung (in der Reihenfolge der Isolierung) | Molekulargewicht massenspektrometrisch m/e | % - Gehalt |
|---|---|---|
| XXV Tetraphenyl-äthylen | 2o8 | o,1 |
| XXVI Tetraphenyl-äthan | 414 | 1,1 |
| XI | 618 | 3,5 |
| XXVII | 62o | 1,6 |
| XXVIII | 1o3o | 1,2 |

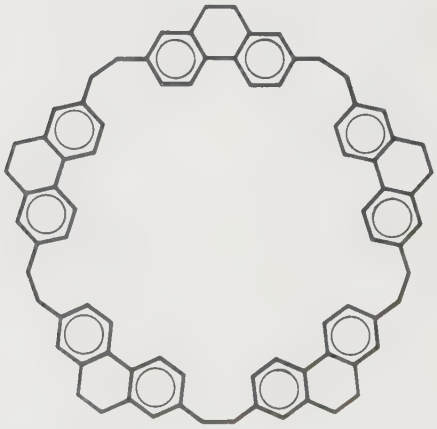



Na/THF




XXV` XXVI XXVII



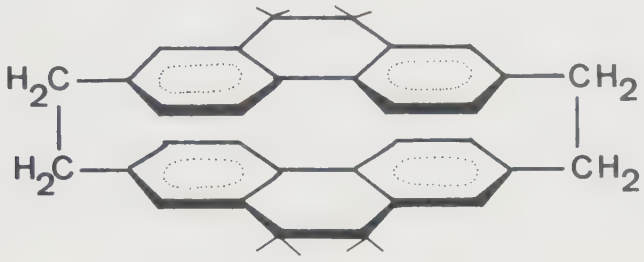


XI XXVIII

Fig.32

Isolierte, reine Verbindungen aus dem Rohprodukt einer Wurtz-Reaktion mit 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren.

Im Massenspektrum einer Fraktion mit XXVI,XXVII und XI wurde neben dem Ion bei m/e 414 (XXVI) eine deutliche Spitze bei m/e 412 im Verhältnis von ca. 2:1 ausgemessen. Diese Masse könnte einem Dehydrierungsprodukt von XXVI, oder aber dem Ringsystem XXIX zugeornet werden.




XXIX

Das unter analogen Bedingungen aufgenommene Massenspektrum von reinem XXVI zeigte kein Signal bei m/e 412 mehr und wir hofften deshalb, das interessante 9,1o;9',1o'-Tetrahydro- [2.2](2,7)-phenanthrenophan XXIX in reiner Form isolieren zu können. Aus keinem der zahlreichen Rohprodukte liess sich jedoch eine Verbindung dieser Struktur gewinnen.

## 3. Identifizierung der isolierten Verbindungen

### a) Zwei neue Makrocyclen

9,1o;9',1o';9'',1o''-Hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan (XI) lässt sich bei der säulenchromatographischen Auftrennung des Rohproduktes in analysenreiner Form als weisse, durchsichtige Blättchen (Smp. 11o-112°C) gewinnen. Der 5o-gliedrige Makrocyclus 9,1o;9',1o';9'',1o'';9''',1o''';9'''',1o''''-Decahydro-[2.2.2.2.2](2,7)phenanthrenophan (XXVIII) bedarf hingegen mehrerer Reinigungsprozesse (Säulenchromatographie, präparative

Dünnschichtchromatographie und Kristallisation aus Hexan) bis er in Form weisser Mikrokristalle vom Smp. 152-154°C rein vorliegt.

Das erwartete Molekulargewicht von 618 wird im sehr linienarmen Massenspektrum von XI durch den intensiven Molekel-Ionenpeak bestätigt. Der $M^{++}$-Peak tritt deutlich bei m/e 309 mit dem zugehörigen Isotopenpeak bei m/e 309,5 auf. Bemerkenswert sind die durch thermische Dehydrierung von XI hervorgerufenen Signale. Bei einer Tiegeltemperatur von 225° erscheinen bereits die Ionen mit den Massenzahlen m/e 616 und m/e 614.

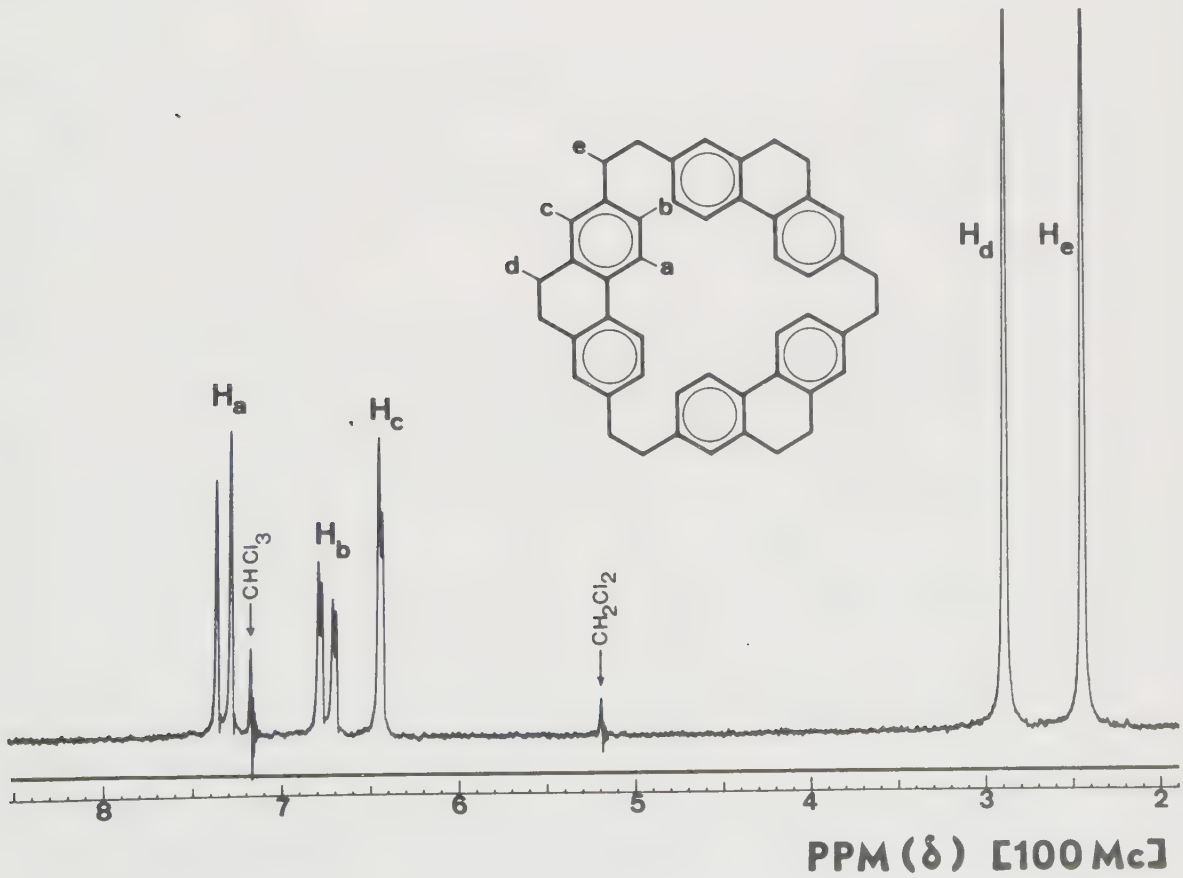



Fig.33

NMR-Spektrum von Hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan

Auf die Frage, ob es sich bei der zweiten isolierten Ringverbindung um das Pentamere oder um das massenspektrometrisch ebenfalls nachgewiesene Tetramere (m/e 824) handelt, konnte nur die Molekulargewichtsbestimmung eine Antwort geben. Der Parent-Peak bei m/e 1030 kann indirekt als $M^{++}$ bei m/e 515 (mit Isotopenpeak bei m/e 515,5) nachgewiesen werden. Weitere Spitzen deuten auf die erwartete Fragmentierung des Pentameren hin. So tritt zum Beispiel ein intensiver Peak bei m/e 836 = 1030-194 auf, für den ein deutlicher metastabiler Peak bei der berechneten Massenzahl m/e 658 ausgemessen wurde. Die Aufnahme der Spektren erfordete ein rasches Aufheizen der Probe auf Temperaturen von über 400°. Eine weitgehende, spontane Dehydrierung der Verbindung war nicht zu verhindern.

Die NMR-Spektren von XI und XXVIII sind in den Figuren 33 und 34 abgebildet. Die Signale im aromatischen Bereich lassen sich aufgrund der Integrationswerte und Kopplungskonstanten eindeutig zuordnen.

Tab.8 Chemische Verschiebungen der Protonen in XI und XXVIII. Spektren aufgenommen in $CDCl_3$ bei 100 MHz mit TMS als interner Standard ( $\delta$ in p.p.m.).

| | $H_a^*$ | $H_b^*$ | $H_c^*$ | $H_d$ | $H_e$ |
|---|---|---|---|---|---|
| XI (Fig.33) | 7,33 | 6,75 | 6,45 | 2,89 | 2,44 |
| XXVIII (Fig.34) | 7,52 | 6,94 | 6,85 | 2,94 | 2,68 |

* Schwerpunkt der Multiplette

Die $H_a$- und $H_b$-Protonen geben Anlass zur Ausbildung eines AB-Systems ($J_{ab}$ = 8 Hz), wobei das Dublett bei höherem Feld durch die m-Kopplung mit dem $H_c$-Proton ($J_{bc}$ = 2 Hz) weiter aufgespal-

ten ist. Die unterschiedliche Abschirmung der Protonen in mehrkernigen Aromaten hängt mit der magnetischen Anisotropie des π-Elektronensystems zusammen. Dazu kommen noch sterische Faktoren zum Ausdruck. Nach einer qualitativen Beschreibung absorbieren diejenigen H-Atome bei niedrigster Feldstärke, die der grössten Anzahl aromatischer Ringe benachbart sind (59). Dies erklärt die Absorption der $H_a$-Protonen bei besonders tiefem Feld. Aehnliche

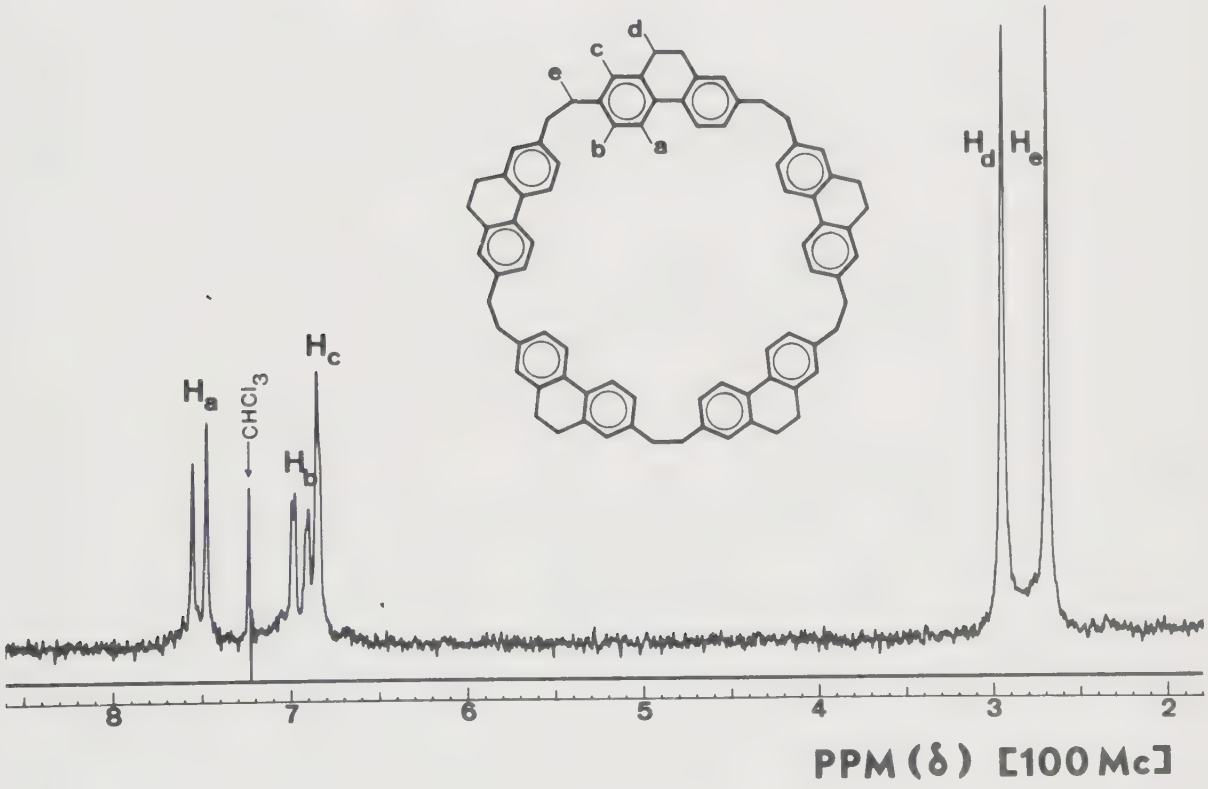



Fig.34

NMR-Spektrum von Decahydro-[2.2.2.2.2](2,7)phenanthrenophan

Verhältnisse findet man in den schon erwähnten Polyenen (vgl. Seite 43), in Phenanthren, in [2.2.2](2,7)Phenanthrenophan und im Triphenanthrylen XXIII (vgl. Tab.12 Seite 69).

Von den beiden Singuletten gleicher Intensität im aliphatischen Bereich, ordnen wir das bei tieferem Feld den $H_d$-Protonen zu. Ausser der Lage der Signale für die H-Atome in 9,1o-Stellung bei Modellverbindungen, wie 9,1o-Dihydrophenanthren und 2,7-Di-chlormethyl-9,1o-dihydrophenanthren (2,85 bzw. 2,83 ppm), erlaubt vor allem der Vergleich mit dem analogen offenkettigen Trimeren (wo ja die Unterscheidung aufgrund der Integration sicher ist) eine eindeutige Zuordnung der Resonanzsignale (vgl. Tabellen 8 und 1o).

Die UV-Spektren der beiden Makrocyclen zeigen zwei unstrukturierte Absorptionsbanden, deren Lage und Intensität mit denen von 9,1o-Dihydrophenanthren und von Hexahydro-triphenanthrylen (XXIV Seite 51) in Tabelle 9 verglichen sind.

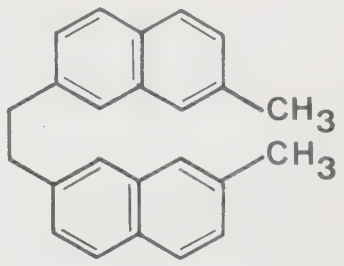
Tab.9 UV-Spektren (in n-Hexan) von XI, XXVIII, XXIV und 9,1o-Dihydro - phenanthren.

| | $\lambda_{max}/\epsilon$ nm | Inflexionen |
|---|---|---|
| XI | 271/7oooo | 3o5 |
| XXVIII | 282/115ooo | 3o5 |
| XXIV | 263/165ooo | |
| 9,1o-Dihydro-phenanthren | 264/178oo | 298 |

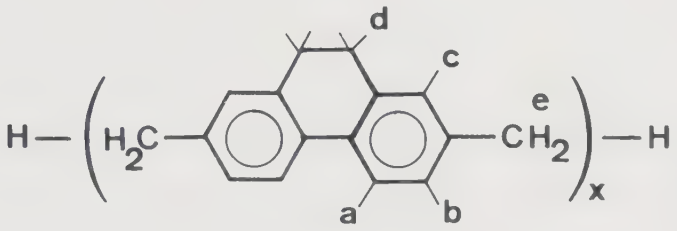
b) Offenkettige Hydrophenanthrenophan-Analoga

Besonders für spektroskopische Vergleiche mit den makrocyclischen Systemen XI und XVIII wurden auch die entstandenen offenkettigen Verbindungen XXV,XXVI und XXVII rein isoliert und charakterisiert. Die Bildung von solchen Produkten mit endständigen

Methylgruppen ist bei ähnlichen Cyclisierungsreaktionen schon von anderen Autoren beobachtet worden. So entstehen zum Beispiel bei der Coronen-Synthese aus 1,8-Di-brommethyl-naphtalin (62) neben 16,3 % des cyclischen Produktes auch 4,3 % der offenkettigen Verbindung XXX. Die physikalischen Daten,die zur Identifizierung der isolierten Verbindungen dienten, sind in Tab.1o zusammengestellt.




XXX




x = 1 XXV
x = 2 XXVI
x = 3 XXVII

Tab.1o Physikalische Daten der offenkettigen Verbindungen. NMR-Spektren in $CDCl_3$ aufgenommen bei 100 MHz und TMS als interner Standard ( $\delta$ in ppm). UV-Spektren in n-Hexan aufgenommen ( $\lambda_{max}$ in nm).

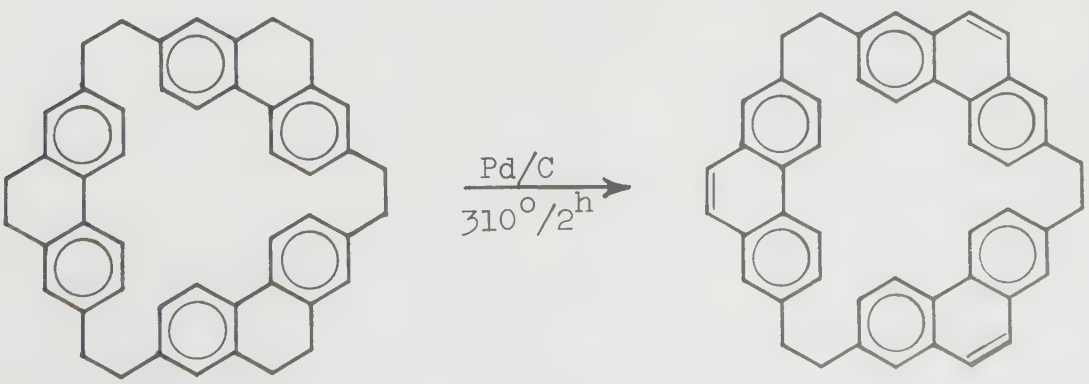
| | Smp. °C | $M^+$ m/e | NMR $H_a$ | $H_b$ | $H_c$ | $H_d$ | $H_e$ | $CH_3$ | UV $\lambda_{max}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| XXV | 98-99 | 2o8 | 7,59 | 7,o5 | 7,o1 | 2,78 | --- | 2,3o | |
| XXVI | 222-224 | 414 | 7,61 | 7,1o | 7,o3 | 2,79 | 2,9o | 2,3o | 279 |
| XXVII | ≃32o | 62o | 7,48 | 6,84 | 6,8o | 2,95 | 2,7o | 2,3o | 273 |

## V. DEHYDRIERUNG VON 9,10;9',10';9'',10'' - HEXAHYDRO - [2.2.2](2,7) PHENANTHRENOPHAN

In Kapitel I.6 wurde kurz erwähnt, wie aus [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan, durch direkte Dehydrierung mit Rhodium auf Alox, versucht wurde, [12]Coronaphen zu erhalten. Die Bildung offenkettiger Analoga anstelle der erwarteten cyclischen Dehydrierungsprodukte, veranlasste uns, mit der im Titel genannten Verbindung nur schrittweise Dehydrierungsreaktionen durchzuführen. Dabei konnten mit Pd/C die 9,1o-Brücken selektiv dehydriert werden, was zur Isolierung von [2.2.2](2,7) Phenanthrenophan führte. Durch Einwirkung von NBS hingegen, verliefen Dehydrierung der 9,1o-Stellungen und Halogenierung der aliphatischen Brücken parallel,so dass nach der anschliessenden Eliminierungsreaktion mit Zn in DMF [2.2.2](2,7) Phenanthrenophan - trien (XIII) isoliert werden konnte.

### 1. Dehydrierung mit Palladium auf Aktivkohle

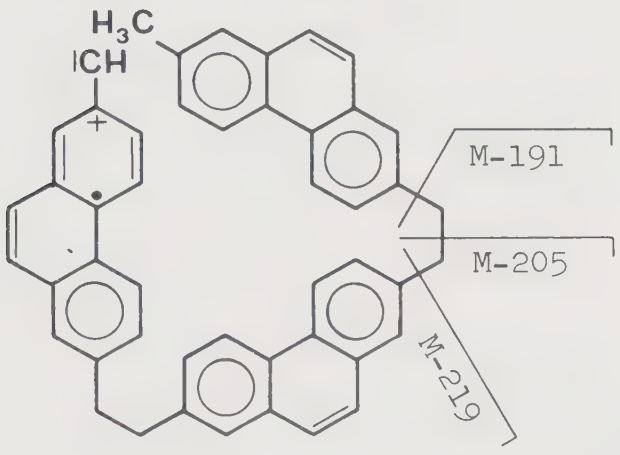
Es war zu erwarten, dass sich bei der katalytischen Dehydrierung die 9,1o-Stellungen viel leichter als die Brücken in Doppelbindungen überführen lassen. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen, wie wir sie bei der Ueberführung von 2,7-Dimethyl-9,1o-dihydrophenanthren in 2,7-Dimethylphenanthren mit Erfolg anwandten (S.57), konnte aus dem Hexahydroderivat XI in guter Ausbeute [2.2.2](2,7) Phenanthrenophan (XII) erhalten werden.




XI XII

Im Massenspektrum von XII erscheint das $M^+$-Signal bei der erwarteten Massenzahl m/e 612: es ist gleichzeitig Basis-Peak. Im sonst sehr linienarmen Spektrum tritt das doppelt geladene Molekel-Ion $M^{++}$ mit einer relativen Intensität von 12 % bei m/e 306 deutlich hervor.

Die ausgemessenen Ionen lassen auf ein ähnliches Fragmentierungsschema schliessen, wie es für die [2.2. ...]Metacyclophane auf Seite 29 beschrieben wurde.




m/e 421

m/e 407

m/e 393

Die UV-Absorption von XII ist in Tabelle 11 der von Phenanthren gegenübergestellt. Sowohl die Lage der Banden wie auch die Extinktionskoeffizienten zeigen, dass XII aus drei weitgehend isolierten Phenanthreneinheiten aufgebaut ist. Aus dem Spektrum sind keine Anhaltspunkte für eine $\pi$-Elektronenwechselwirkung zwischen den verschiedenen Untereinheiten zu entnehmen.

Tab.11 UV-Spektren von Phenanthren und [2.2.2](2,7)Phenanthrenophan XII, aufgenommen in n-Hexan ($10^{-5}$ mol.).

| | $\lambda_1$ / $\varepsilon$ nm | $\lambda_2$ / $\varepsilon$ nm | $\lambda_3$ / $\varepsilon$ nm | $\lambda_4$ / $\varepsilon$ nm | $\lambda_5$ / $\varepsilon$ nm |
|---|---|---|---|---|---|
| XII | 212/74500 | 250/161500 | 278/30000 | 286/22500 | 297/16500 |
| Phenanthren | 212/37000 | 250/68000 | 274/14200 | 280/11000 | 292/14800 |

Besonders anschaulich wird die Struktur des neuen Ringsystems bei einem Vergleich seines NMR-Spektrums mit demjenigen der Ausgangsverbindung (vgl. Fig.33 Seite 61) demonstriert. Das in Fig.35 abgebildete Spektrum von XII zeigt nur noch 1 Singulett

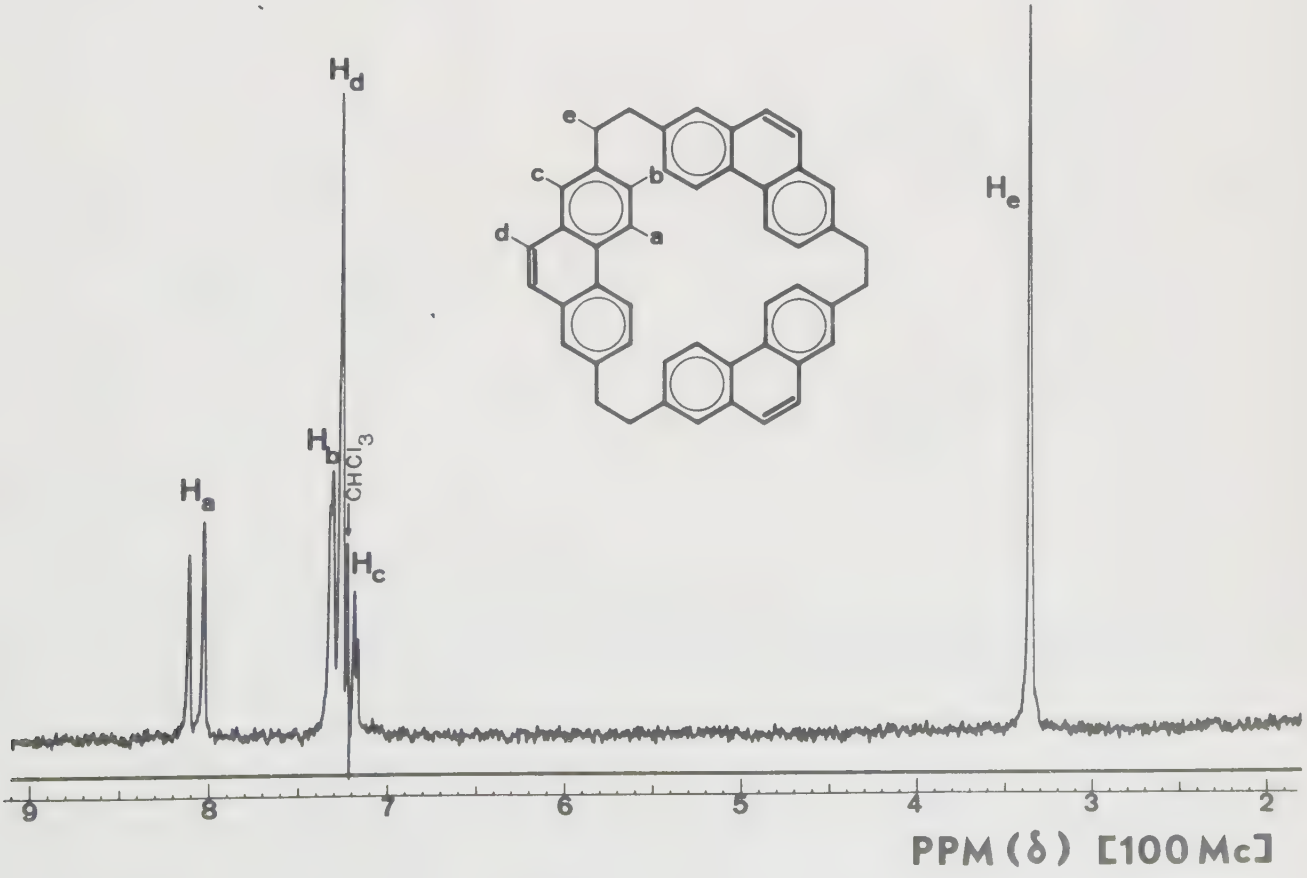
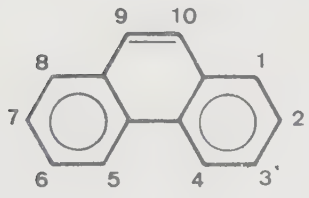
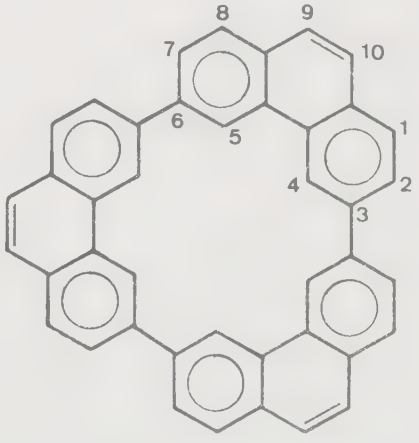



Fig.35

im aliphatischen Bereich bei 3,4 ppm. Dafür erscheint bei 7,26 ppm ein scharfes Signal, das den 9,1o-Vinylprotonen zuzuordnen ist. Die Signale, die den zwei benachbarten $H_a$- und $H_b$-Protonen entsprechen, treten wiederum als AB-System auf ($J_{ab}$ = 8,0 Hz), wobei das Dublett bei 7,27 ppm (die Linie bei höherem Feld ist vom $CHCl_3$-Signal überdeckt) eine weitere Aufspaltung zeigt, welche von der m-Kopplung mit den $H_c$-Protonen (Signal bei 7,19 ppm) herrührt ($J_{bc}$ = 1,7 Hz). Auf die unterschiedliche Lage der Signale von H-Atomen in mehrkernigen Aromaten wurde schon in früheren Betrachtungen hingewiesen (vgl. Seite 63). Bemerkenswert am NMR-Spektrum des [2.2.2](2,7)Phenanthrenophans ist die mit der "Aromatisierung" der 9,1o-Bindungen einhergehende, deutlich wahrnehmbare Verschiebung aller Signale nach tieferem Feld. In Tab.12 wird dieser Sachverhalt durch Vergleich der Signale von XI und XII mit denen von Phenanthren und Triphenanthrylen (XXIII) aufgezeigt.




Tab.12 Vergleich der chemischen Verschiebungen von XI, XII,XXIII und Phenanthren. Spektren aufgenommen in $CDCl_3$ mit TMS als interner Standard ( $\delta$ in ppm).

| | $H_{4,5}$ | $H_{3,6}$ | $H_{2,7}$ | $H_{1,8}$ | $H_{9,1o}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| XI | 7,33 | 6,75 | --- | 6,45 | 2,89 |
| XII | 8,o7 | 7,27 | --- | 7,19 | 7,26 |
| Phenanth. | 8,65 | 7,57 | 7,61 | 7,86 | 7,7o |
| XXIII | 9,38 | --- | 8,26 | 8,o3 | 7,8o |

Bei der säulenchromatographischen Auftrennung des Rohproduktes fielen, neben dem Hauptprodukt XII (Smp. 271-274°C), in ca. 3 % Ausbeute zwei weitere Verbindungen an, die durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt werden konnten. Es war naheliegend, den beiden Verbindungen die Strukturen XXXI und XXXII zuzuschreiben.

XXXI

Smp.236-240°C

XXXII

Smp.284-287°C

Im Gegensatz zu XII (m/e 612) erscheinen im Massenspektrum der beiden Verbindungen - neben den Molekül-Ionen - Signale, die durch thermische Dehydrierung hervorgerufen werden. So finden sich im Massenspektrum von XXXI - neben m/e 616 ($M^+$) - Peaks bei m/e 614 und 612. Das Produkt XXXII ($M^+$ m/e 614) spaltet im Massenspektrographen noch zwei H-Atome ab (Peak bei m/e 612).

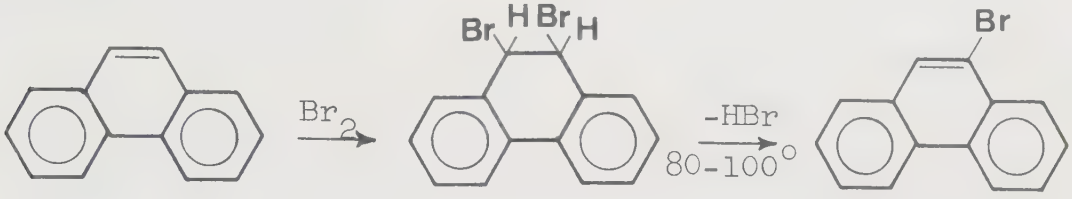
In beiden Spektren ist die auf Seite 67 diskutierte Dreiergruppe, mit entsprechend verschobenen Massenszahlen, deutlich wahrnehmbar.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| XXXI | : | 616 - 191 = 425 | XXXII | : | 614 - 191 = 423 |
| | | 616 - 2o5 = 411 | | | 614 - 2o5 = 4o9 |
| | | 616 - 219 = 397 | | | 614 - 219 = 395 |

Wie schon im Massenspektrum von XII beobachtet, treten auch hier die doppelt geladenen Ionen mit bemerkenswerter Intensität auf.

## 2. Halogenierung und Dehydrierung von Hexahydro-[2.2.2](2,7)-phenanthrenophan mit N-Bromsuccinimid

Bei der Einwirkung von Brom auf Phenanthren, lässt sich bekanntlich 9,1o-Dibromphenanthren in kristallinem Zustand isolieren (Smp. 98°C). Diese Verbindung geht beim Erwärmen leicht in 9-Bromphenanthren über.




Die Möglichkeit einer Einführung von je zwei Bromatomen in die 9,1o-Stellungen von Hexahydrophenanthrenophan XI mit NBS liess sich deshalb ab initio nicht ausschliessen. Einzig zu befürchten war eine durch die Reaktionsbedingungen eingeleitete direkte Weiterumsetzung zu den entsprechenden 9-Bromderivaten. Es zeigte sich aber, dass bei der Einwirkung von etwas mehr als 12 Mol NBS auf XI, weder das Dodecabromderivat XXXIII noch die Nonabromverbindung XXXV, sondern Hexabrom-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan XXXIV entsteht (vgl. Fig.36).

Da man zu XXXIV auch dann gelang, wenn nur etwas mehr als 9 Mol NBS mit XI reagierten, war es ein naheliegender Gedanke, das Verhalten von 9,1o-Dihydrophenanthren bei der Umsetzung mit NBS zu studieren. Es konnte gezeigt werden, dass 9,1o-Dihydrophenanthren durch 1,1 Aequivalente NBS praktisch quantitativ zu Phenanthren dehydriert wird. Diese einfache und glatt verlaufende Reaktion scheint in der Literatur noch nicht beschrieben zu sein.

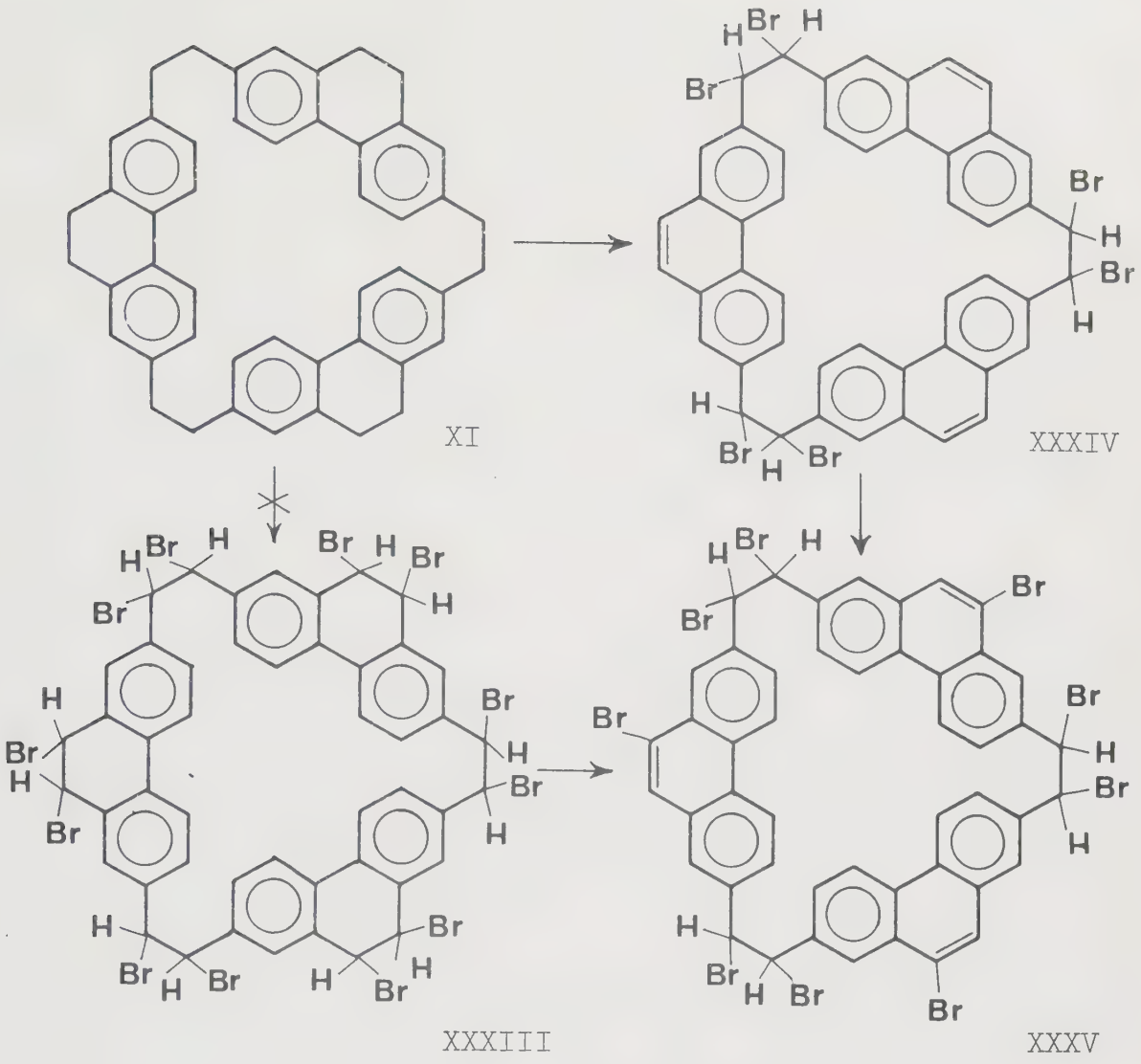
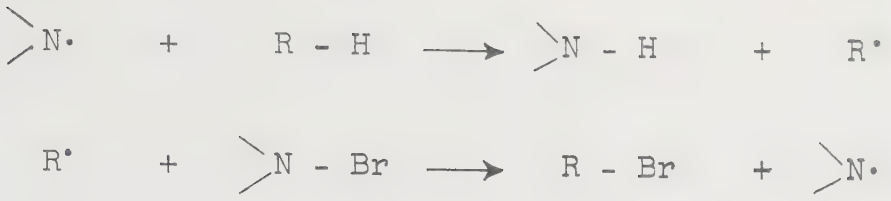



Fig.36

Zu dem Mechanismus der allylischen Bromierung mit NBS werden in der Literatur auch heute noch verschiedene Ansichten vertreten. Allgemein wird eine radikalische Kettenreaktion angenommen (63), die durch einen Radikalstarter (z.B. Peroxid) unter Bildung von Succinimid -radikalen eingeleitet wird und sich dann nach folgendem Schema fortsetzt:



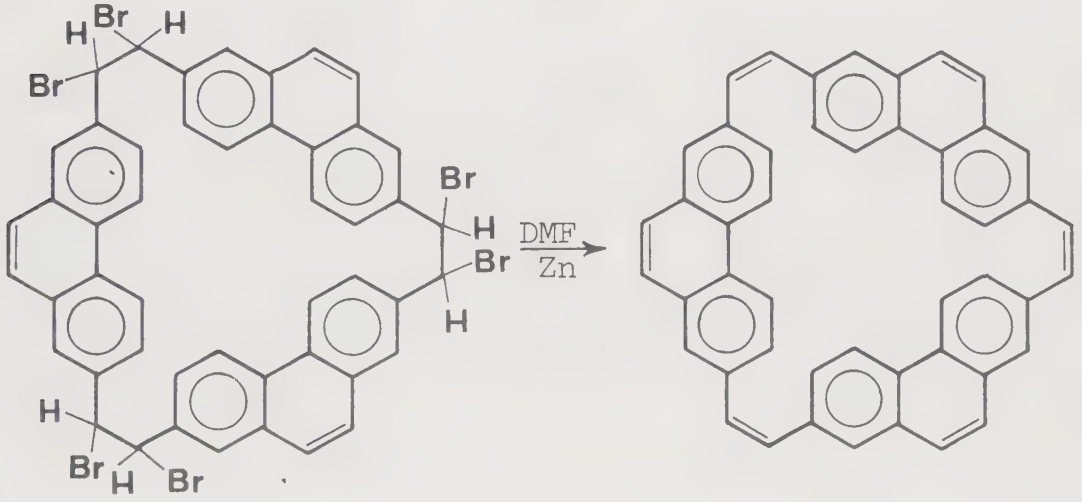
Nach einem anderen Mechanismus (64) soll NBS molekulares Brom in sehr kleinen Konzentrationen liefern. Tatsächlich konnte gezeigt werden, dass bei Olefinen die allylische Bromierung der Addition bevorzugt wird, wenn Brom unter bestimmten Reaktionsbedingungen sehr langsam zugesetzt wird.

Phenanthren reagiert seinerseits mit NBS zu 9-Bromphenanthren (65). Die Ueberführung von XI in reines XXXIV erforderte deshalb, wegen der Gefahr von weiteren Umsetzungen (z.B. XXXIV ⟶ XXXV), die genaue Einhaltung optimaler Versuchsbedingungen. Waren diese ungünstig (grosser Ueberschuss an NBS, hohe Konzentration, lange Reaktionszeit), so wurden stets Analysenwerte erhalten, die auf einen zu hohen Bromgehalt hinwiesen.

Das NMR-Spektrum von XXXIII zeigt im aromatischen Bereich eine Aufspaltung, die derjenigen von XII sehr ähnlich ist. Die Auflösung in leicht interpretierbare Signalgruppen ist hier aber weniger deutlich ($H_a$ 8,02 - $H_b$ 7,45 - $H_c$ ca. 7,3 - $H_d$ 7,33 ppm, vgl. Fig.35 Seite 68). Die Signale der aliphatischen Brückenprotonen $H_e$ sind erwartungsgemäss stark nach tiefem Feld verschoben ( $\delta$ =5,7 ppm) und stehen bei der Integration im berechneten Verhältnis von 6:6:18 zu den aromatischen $H_a$- und $H_{b+c+d}$-Signalen.

## 3. [2.2.2](2,7) Phenanthrenophan-trien

Die Debromierung des Hexabrom-phenanthrenophans XXXIV wird vorteilhaft in siedendem Dimethylformamid mit Zn-Staub durchgeführt. Das Fortschreiten der Reaktion ist am Auftreten einer intensiven blauen Fluoreszenz der Lösung (bei 350 nm) erkennbar. Die Identifizierung des als gelber, mikrokristalliner Niederschlag anfallenden neuen Ringsystems war, wegen den bisher zur Verfügung stehenden sehr kleinen Substanzmengen und wegen der aussergewöhnlichen Schwerlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit grossen Schwierigkeiten verbunden.




XXXIV XIII

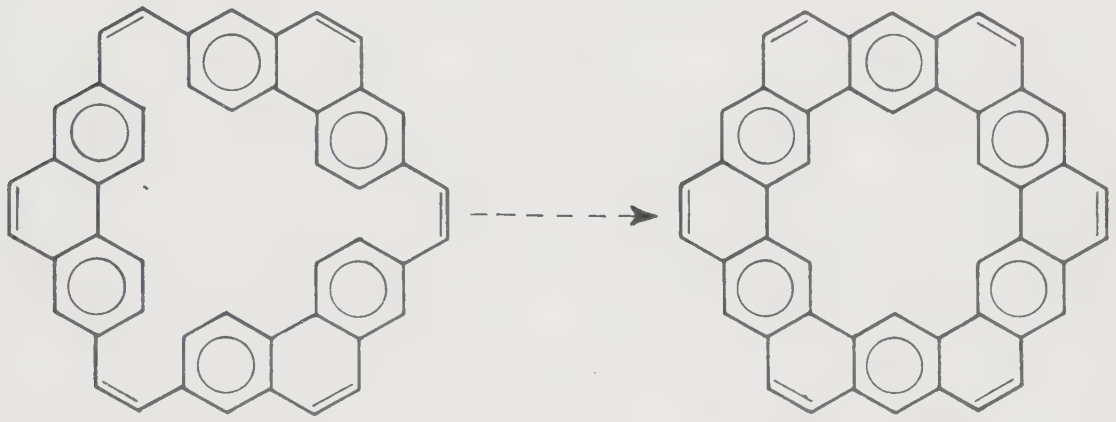
Das massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewicht ist durch einen intensiven Molekel-Ionenpeak bei m/e 606 sichergestellt. Währenddem oberhalb des $M^+$-Signals und dessen Isotopenpeaks keine Spitze vorhanden ist, erscheinen unterhalb m/e 606 Signale bei m/e 605, 604, 603, 602, 601 und 600, was eine stufenweise thermische Dehydrierung zu [12]Coronaphen (m/e 600) anzeigen könnte. Die Aufnahme des Spektrums erforde eine Tiegeltemperatur von 390°C.

Ein gut interpretierbares NMR-Spektrum konnte nur in $AsCl_3$ mit Hilfe des CAT aufgenommen werden. Aus dem Spektrum geht das Fehlen aliphatischer Protonen klar hervor. Die zwei scharfen Signale gleicher Intensität bei $\delta$ 7,32 und 7,38 ppm können den $H_e$- und $H_d$-Protonen zugeordnet werden. Die drei weiteren, nicht gut aufgelösten Signalkomplexe mit Schwerpunkten um $\delta$ 7,6 - 8,0 und 8,7 ppm können versuchungsweise den $H_c$-, $H_b$- und $H_a$-Protonen zugeordnet werden (vgl. dazu das Spektrum von [2.2.2](2,7)Phenanthrenophan, Fig.35, Seite 68 und Tabelle 12, Seite 69).

Modellbetrachtungen zeigen, dass [2.2.2] (2,7)Phenanthrenophantrien - im Gegensatz zu [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-hexaen (IX) - sehr wahrscheinlich in einer all-cis-Konfiguration fixiert ist. Dadurch ist eine kurzwellige Verschiebung und Intensitätsabnahme der Absorptionsbanden im UV zu erwarten. Im UV-Spektrum von XIII (aufgenommen in einer $5.10^{-6}$ molaren Dioxan-Lösung) ist neben der Absorption bei 210 nm ($\epsilon$ 94000) nur eine breite, unstrukturierte Bande zu erkennen, deren Maximum bei 283 nm ($\epsilon$ 10000) liegt, und die bis 350 nm allmählich abflacht (vgl. dazu Tab. 6 Seite 44). Das UV-Spektrum spricht also gegen das Vorhandensein von trans-Doppelbindungen.

## VI. VERSUCHE ZUR DEHYDRIERUNG VON [2.2.2] (2,7) PHENANTHRENOPHAN-TRIEN

Mit der Isolierung und Charakterisierung von [2.2.2](2,7)Phenanthrenophan-trien ist unser Syntheseprojekt, [12]Coronaphen aus drei Untereinheiten aufzubauen, bei der letzten Stufe angelangt. Im letzten Schritt soll versucht werden, folgende Cyclodehydrierung zu realisieren :



Die Ausarbeitung dieser letzten Stufe ist Teil einer weiteren Dissertation geworden (66). Im Rahmen unserer Arbeit konnten lediglich noch einige Vorversuche durchgeführt werden, die sich auf die massenspektrometrische Untersuchung der entstandenen Rohprodukte beschränken mussten.

In einem Quarzrohr wurde versucht, 1 - 2 mg XIII aus einem Platinschiffchen durch eine Schicht Dehydrierungskatalysatoren

(Pd/C, Cu, Pd/Asbest) hindurchzusublimieren. Trotz allmählicher Temperaturerhöhung des Ringofens bis auf 500°C (bei $2.10^{-5}$ Torr), liess sich kein Sublimat erhalten. Ein Massenspektrum des durch Extraktion mit DMF gewonnenen Rohproduktes, zeigt wohl Spitzen bei m/e 606, 602 und 600, doch weisen die zahlreichen Peaks unterhalb der höchsten Massenzahlen eher auf eine Zersetzung der Ausgangsverbindung hin.

Bestrahlungsversuche scheiterten an der Unlöslichkeit von XIII in den geeigneten Lösungsmitteln. Bemerkenswert ist das Massenspektrum einer Probe von reinem XIII, welches in sehr dünner Schicht in festem Zustand bestrahlt wurde. Im sehr linienarmen Spektrum erscheinen oberhalb m/e 408 nur noch vier Peaks etwa gleicher Intensität bei m/e 606 (XIII), 608, 610 und 612. Bei den eingehenden Untersuchungen zur Dehydrierung von Di-[benzo-(c)phenanthren-3,10-dimethylen] zu [10]Coronaphen (Fig.10, Seite 15) waren JENNY und PETER zum Schluss gekommen, dass die Resultate der massenspektrometrischen Analyse nur mit Vorsicht zu interpretieren sind. Die Bildung von höher hydrierten Produkten, deren Signale infolge des höheren Dampfdruckes zuerst erscheinen, wurde auf Disproportionierungen (H-Uebertragungen) zurückgeführt, welche durch die erforderlichen, sehr hohen Temperaturen (> 400°C) im Massenspektrometer hervorgerufen werden. Die erwartungsgemäss sehr schwerflüchtigen vollaromatischen Verbindungen ([10]- und [12]Coronaphen) können vielleicht nicht unzersetzt sublimiert werden. Es wird empfehlenswert sein, bei der Bearbeitung der letzten Synthesestufe andere Methoden der Molekulargewichts- und Reinheitsbestimmung einzusetzten.

# VII. E X P E R I M E N T E L L E R  T E I L

## 1. Allgemeine Bemerkungen

Für die Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

MS : Doppelfokussierender CEC 21/11o B und (für Massen bis m/e 65o) Atlas CH 4.

NMR : Varian HA 100. Für Spektren sehr kleiner Substanzmengen wurde ein CAT (Computer of Average Transients) angeschlossen.

IR : Perkin-Elmer 221. UV : Cary 15.

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert. Für die Säulechromatographie wurden die Rohprodukte an Alox (Camag, Aktivität I, neutral) adsorbiert und über Alox (Aktivität II, hergestellt durch 12 Std. Schütteln von Alox I mit 3 % Wasser). chromatographiert. Bei Kieselgelsäulen wurde Kieselgel Merck o,o5-o,2 mm verwendet. Für die präparative Dünnschichtchromatographie (PDC) benutzten wir Kieselgelplatten (Merck PF 254, Schichtdicke 1,5 mm). Identifizierungen erfolgten auf Dünnschicht-Fertigplatten (Merck Antec-Trägerplatten SL 254).

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und über eine geheizte Kolonne von 100 cm Länge destilliert. Das bei der Wurtz-Reaktion als Lösungsmittel verwendete THF wurde über $CaCl_2$ vorgetrocknet, über NaH destilliert und vor Gebrauch mehrmals mit frischem Na-Draht versetzt.

Für die Sublimation im Hochvakuum diente eine Diffusionspumpe Balzers Type Diff 17o, der eine Oelpumpe Balzers Type Duo 5 vorgeschaltet war. Das Vakuum wurde mit einem Pirani-Penning Element gemessen.

Die Belichtungsversuche wurden in einem 1 Liter "Hanovia Reaktor", der mit einer Hg-Mitteldruck Tauchlampe versehen war, durchgeführt.

Die Elementaranalysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, durchgeführt.

## 2. Grosse Ringe der [2.2. ...]Metacyclophanreihe (Kap.II)

### a) Wurtz-Reaktion mit α,α'-Dibrom-m-xylol

In gut getrocknetem Reaktionsgefäss werden 1 g zerschnittener, blanker Na-Draht und eine Lösung von 4 g Tetraphenyläthylen in 110 ml abs. THF vorgelegt und solange mit einem Vibromischer unter $N_2$-Atmosphäre heftig gerührt, bis die dunkelrote Farbe bestehen bleibt. Weitere 15 g Na-Draht werden in 100 ml THF hinzugefügt und die Apparatur in einem Aceton/Trockeneis-Bad auf -80°C gekühlt. Nach etwa einer halben Stunde wird mit dem Zutropfen einer Lösung von 93 g Dibrom-m-xylol (Fluka purum, umkristallisiert aus Methanol) in 160 ml THF begonnen und zwar derart, dass die rot-violette Farbe des Reaktionsgemisches gerade bestehen bleibt. Die Reaktivität nimmt mit zunehmender Menge an ausgefallenem NaBr langsam ab. Nach 5 und 20 Stunden werden nochmals jeweils ca. 7 g frisch gepresster Na-Draht hinzugefügt. Nach insgesamt 48 Stunden ist das Zutropfen beendet. Das tief blaue Reaktionsgemisch wird noch einige Stunden heftig gerührt, dann mit 3-4 ml Methanol entfärbt und 12 Stunden bei ZT stehengelassen. Die Filtration des leicht gelben Gemisches gelingt durch eine Schicht Hyflo-Supercel. Nach Abdampfen des Lösungsmittels werden aus dem Filtrat 43 g Rohprodukt erhalten.

### b) Chromatographie des Rohproduktes

α) Abtrennung von [2.2]-, [2.2.2]- und [2.2.2.2]Metacyclophan, Tetraphenyläthylen und Tetraphenyläthan.

Säule : Länge 100 cm, Durchmesser 4 cm.
Gefüllt mit 825 g Alox II, Füllhöhe 76 cm

Substanz : 43 g Rohprodukt in 600 ml Cyclohexan gelöst und durch Einrotieren an 120 g Alox I adsorbiert. Trocknung bei ZT im Wasserstrahlvakuum. Füllhöhe 13 cm.

Bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 240 ml/Std. werden durch Eluieren mit 12950 ml n-Hexan 22,7 g eines Gemisches der oben genannten Zusammensetzung abgetrennt.

β) Isolierung von [2.2.2.2.2]- und höheren Metacyclophanen.

Säule : wie oben, gefüllt mit 800 g Alox II, Füllhöhe 73 cm. Durchflussgeschwindigkeit : 210-240 ml/Std.

Substanz : 10,0 g Rohprodukt, erhalten durch Extraktion der Säule unter α) mit THF/10 % $CH_3OH$ und $CH_2Cl_2$/10 % $CH_3OH$. Adsorbiert an 33 g Alox I.

| Frkt. | Eluiermittel | ml | mg | Aussehen | DS - Befund |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | n-Hexan | 2000 | - | - | - |
| 2 | n-Hexan/ 0,5 % Essigester | 3400 | - | - | - |
| 3 | " | 800 | 1863 | ölig,w.f.* | [2.2.2.2.2] Metacyclophan |
| 4 | " | 200 | 18 | ölig | ? |
| 5 | " | 610 | 773 | weiss,fest | [2.2.2.2.2.2] Metacyclophan |
| 6 | " | 900 | 515 | ölig+fest | [2.2.2.2.2.2] - und [2.2.2.2.2.2.2] Metacyclophan |
| 7 | " | 820 | 219 | ölig,w.f. | [2.2.2.2.2.2.2.2] - Metacyclophan |
| 8 | " | 450 | 23 | ölig | ? |

* w.f. = wird nach einiger Zeit Stehenlassen fest.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 9 | n-Hexan/1 % Essigester | 750 | 116 | ölig | [2.2.2.2.2.2.2.2]-Metacyclophan |
| 10 | " | 450 | 17 | ölig | ? |
| 11 | " | 750 | 99 | weiss,fest | [2.2.2.2.2.2.2.2.2]-Metacyclophan |
| 12 | " | 450 | 57 | ölig | ? |
| 13 | n-Hexan/1,5 % Essigester | 585 | 47 | ölig,w.f. | Produkt A |
| 14 | " | 345 | 24 | ölig | ? |
| 15 | " | 970 | 52 | ölig,w.f. | Produkt B |
| 16 | " | 1140 | 78 | ölig | ? |

---

[2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan

Die Fraktion 6 der obigen Säule zeigt als Hauptkomponenten zwei Verbindungen, deren $R_f$-Werte sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden. Es wird deshalb eine weitere säulenchromatographische Trennung versucht.

Säule : Höhe 20 cm, Durchmesser 17 mm, gefüllt mit 25 g Alox II.

Substanz : 515 mg in 25 ml Cyclohexan gelöst und an 2 g Alox I adsorbiert.

Eluiermittel : n-Hexan/0,4 % Essigester. Durchflussgeschwindigkeit 40 ml/Std.

| Frkt. | ml | mg | Aussehen | DS - Befund |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 100 | - | - | - |
| 2 | 20 | 53 | weiss,fest | [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 3 | 50 | 2o7 | ölig,farblos | [2.2.2.2.2.2.2] Meta-cyclophan |
| 4 | 20 | 40 | ölig | [2.2.2.2.2.2.2] Meta-cyclophan + [2.2.2.2.2.2] Meta-cyclophan |
| 5 | 70 | 47 | weiss,fest | [2.2.2.2.2.2] Meta-cyclophan ! |
| 6 | 50 | - | - | - |

Die endgültige Abtrennung der noch kleinen Beimengung an Hexa-m-xylylen gelingt durch PDC (Eluiermittel Benzol/n-Hexan 1:2). Es zeigt sich, dass auf eine 20 x 20 cm Platte höchstens 20 mg aufgetragen werden können, wenn eine deutliche Trennung der beiden Streifen erreicht werden soll.

Hepta-m-xylylen fällt als farbloses Oel an, das beim Versetzen mit Methanol bei tiefer Temperatur erstarrt (Smp. 0 - 5°C).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{56}H_{56}$ | Ber. | C | 92,96 | H | 7,74 % |
| 729,06 | Gef.* | C | 91,5 | H | 7,8 % |

MS-, UV-, NMR- und IR-Spektren vgl. Kap.II.

[2.2.2.2.2.2.2.2] Metacyclophan

Fraktion 9 der Säule β zeigt im DS neben dem Hauptprodukt noch eine Spur eines stark fluoreszierenden Begleitstoffes. Auch diese Fraktion wird deshalb über eine kleinere Säule nochmals gereinigt.

Säule : Höhe 12 cm, Durchmesser 1,1 cm, gefüllt mit 6 g Alox II (Füllhöhe 6,5 cm).

Substanz : 116 mg an 500 mg Alox I adsorbiert.

Eluiermittel : n-Hexan/Essigester 1 % .

| Frkt. | ml | mg | Aussehen | DS - Befund |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 30 | - | - | - |
| 2 | 20 | 48 | ölig,farblos | [2.2.2.2.2.2.2.2.2]-Metacyclophan |
| 3 | 20 | 3 | ölig,farblos | ? |

Vor der Aufnahme der verschiedenen Spektren, wird die Verbindung mit PDC von Spuren am Start verbleibenden Verunreinigungen befreit. Nona-m-xylylen ( $C_{72}H_{72}$ , 937,37) wird aus Methanol in farblosen Blättchen erhalten. Die Struktur dieses Ringsystems wurde durch UV- und IR-Spektren, vor allem aber durch das MS- und NMR-Spektrum sichergestellt (vgl. Kap.II). Smp. 37-40°C .

[2.2.2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan

Fraktion 11 (99 mg) wird drei mal aus n-Hexan umkristallisiert. Sehr kleine Mengen von massenspektrometrisch und dünnschichtchromatographisch identifiziertem, offenkettigem Octa-m-xylylen ($M^+$ 834) lassen sich auf diese Weise nicht entfernen. Die Abtrennung gelingt mit PDC. Bei der anschliessenden Kristallisation aus $CH_2Cl_2$/Cyclohexan erhält man 22 mg feine weisse Nadeln vom Smp. 98-100°C.

$C_{80}H_{80}$ Ber. C 92,96 H 7,74 %

1041,52 Gef.* C 91,6 H 7,8 %

MS-, UV-, IR- und NMR-Spektren vgl. Kap. II.

* Es zeigte sich, dass bei allen Verbindungen, die in der letzten Reinigungsstufe mit PDC isoliert wurde, der C-Gehalt meistens etwas zu niedrig war. Dies ist wahrscheinlich auf Spuren von beigemengtem Kieselgel zurückzuführen.

Produkt A

Die Hauptkomponente der Fraktion 13 (47 mg) wird durch PDC isoliert (Eluiermittel Benzol/n-Hexan 2:1). Aus $CH_2Cl_2/CH_3OH$ fallen kleine Kristalldrusen aus, die einen Smp. von 73-74°C aufweisen. Bei der genau gleichen Temperatur schmilzt das aus Pentan und Methanol erhaltene Kristallisat (12 mg, weisse Kristalle) der entsprechenden Fraktion (82 mg) eines anderen Ansatzes.

Diskussion der spektroskopischen Daten vgl. Kap. II.4 .

Produkt B

Aus der Fraktion 15 (52 mg) wird die Hauptkomponente von kleinen Mengen nicht identifizierter Produkte durch PDC (Eluiermittel Benzol/n-Hexan 2:1) abgetrennt. Aus $CH_2Cl_2/CH_3OH$ lassen sich weisse Mikrokristalle gewinnen (Smp. 90-91°C). Den gleichen Schmelzpunkt zeigen 8,5 mg weisse Kristalldrusen, die durch Kristallisation (n-Hexan/Methanol) der entsprechenden Fraktion (25 mg) eines anderen Ansatzes erhalten wurden.

Diskussion der spektroskopischen Daten vgl. Kap. II.4 .

## 3. [2.2. ...] Metacyclophan - polyene (Kap.III)

### a) Hexabrom- [2.2.2] metacyclophan

96 mg [2.2.2] Metacyclophan (Smp. 117-117,5°C), 361 mg NBS (Fluka purum, umkristallisiert aus Wasser) und ca. 2 mg Dibenzoylperoxid (Fluka puriss.), werden in 25 ml $CCl_4$ (dest. über $P_2O_5$) während 2 ½ Stunden unter Rückfluss gekocht. Das ausgefallene Succinimid wird abfiltriert (195 mg) und das nach dem Eindampfen des Filtrates erhaltene Rohprodukt chromatographiert.

Säule von 100 cm Länge und 4 cm Duchrmesser mit 250 g Kieselgel gefüllt. Durchflussgeschwindigkeit des Eluiermittels ($CH_2Cl_2$) : 250 ml/Std. Das Rohprodukt, ca. 250 mg, wird in $CH_2Cl_2$ aufgetragen.

| Fraktion | ml | mg | Aussehen |
|---|---|---|---|
| 1 | 450 | - | - |
| 2 | 75 | 50 | ölig, gelblich |
| 3 | 75 | 132 | " |
| 4 | 75 | 23 | " |
| 5 | 110 | - | - |

Fraktion 2 und 3 in wenig $CH_2Cl_2$ aufgenommen und langsam in der Wärme mit $CH_3OH$ versetzt. Nach Filtration, Waschen mit $CH_3OH$ und und Trocknen im HV, erhält man 120 mg (50 %) Hexabromverbindung in Form weisser Mikrokristalle vom Smp. 75-80°C (Zers.).

$C_{24}H_{18}Br_6$ Ber. Br 61,01 %
785,86 Gef. Br 61,0 %

b) Decabrom-[2.2.2.2.2]Metacyclophan

In einem analogen Ansatz wie unter a) beschrieben werden 390 mg Penta-m-xylylen (Smp.96-96,5°C), 1601 mg NBS (20 % Ueberschuss, vgl. Tab.5) und ca. 3 mg Peroxid in 50 ml $CCl_4$ unter Rückfluss $2^h$ 45' gekocht. Die Aufarbeitung ergibt als Hauptfraktion der Säule 994 mg schwach gelbes Pulver. Lösen in 10 ml $CH_2Cl_2$ und Fällen mit 50 ml $CH_3OH$ in der Wärme liefert 350 mg weisse Mikrokristalle. Smp. 185-190°C (Zers.).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{40}H_{30}Br_{10}$ | Ber. | Br | 61,01 % |
| 1309,77 | Gef. | Br | 61,2 / 61,4 % |

NMR - Spektrum vgl. Kap.III .

c) [2.2.2.2.2]Metacyclophan-all-trans-pentaen XVIII

328 mg Decabromverbindung werden mit 2 g Zn-Staub in 5 ml DMF 15 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach sorfältiger Filtration von überschüssigem Zn, wird das Filtrat in der Hitze mit Wasser versetzt. Der bei 80°C im HV getrocknete, schwach gelbe Niederschlag (79 mg), gibt bei einer ersten Kristallisation 5 mg,in schwach gelben Prismen anfallendes XVIII (aus $CH_2Cl_2$/ $CH_3OH$). Smp. >300°C (langsame Zersetzung).

MS-, UV- und NMR-Spektren vgl. Kap.III.

## 4. [2.2. ...](2,7)Phenanthrenophane (Kap.IV)

### a) Synthese von 2,7-Di-chlormethyl-9,1o-dihydrophenanthren

Das zur Synthese verwendete 9,10-Dihydrophenanthren (Fluka, pract) wurde über eine Widmer-Kolonne destilliert. Sdp. 170-171°C/14 mm Hg (67).

### 2,7-Diacetyl-9,1o-dihydrophenanthren

200 g $AlCl_3$ (1,5 Mol) werden in 900 ml $CH_2Cl_2$ gelöst und mit 117,5 g (1,5 Mol) Acetylchlorid versetzt. Unter Rühren bei einer Temperatur von 39-41°C eine Lösung von 175,5 g (0,95 Mol) Dihydrophenanthren in 600 ml $CH_2Cl_2$ innerhalb 3 Stunden zugetropft. Nach 12 Std. Rühren bei ZT wird das dunkelgrüne Gemisch unter Eiskühlung mit 450 ml 10 %-iger und 100 ml konz. HCl (2,5 Mol) langsam versetzt. Die gelbbraune organische Phase wird mit $Na_2CO_3$ -Lösung (10 %) und Wasser neutral gewaschen und über $Na_2SO_4$ getrocknet. Eindampfen gibt ein sirupöses Rohprodukt (228 g). Die Destillation gelingt am besten auf einem Metallbad. Es werden zwei Fraktionen gesammelt: A, $Sdp._{18}$ 220-280°C und B, $Sdp._{18}$ 280-310°($Sdp._{11}$ 290-294°C).

Durch Behandlung der Fraktion B (dunkelgelber Sirup) mit 110 ml kaltem Aceton werden 34,8 g eines gelben Pulvers erhalten, aus dem durch Kristallisation aus 450 ml Aethanol 24,1 g 2,7-Diacetyl-9,1o-dihydrophenanthren in Form blassgelber Blättchen erhalten werden. Smp. 144-144,5°C (vgl.(51) ).

## 9,10-Dihydrophenanthren-2,7-dicarbonsäure

15,8 g Diacetylderivat (0,06 Mol) werden in 60ml trockenem Pyridin gelöst und zu einer Lösung von 30,5 g Jod (0,12 Mol) in 180 ml Pyridin gegeben. Das Gemisch wird auf dem Wasserbad bei ca. 100°C während 1,5 Stunden erhitzt, dann 15 Stunden bei ZT stehegelassen.

Eine kleine Probe des ausgefallenen Dipyriridiniumsalzes wird aus $H_2O$ umkristallisiert:hellgelbe,glitzernde Prismen. Smp.253-254°C.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{28}H_{24}N_2O_2J_2$ | Ber. | N | 4,15 | % |
| 674,32 | Gef. | N | 4,2 | % |

Das rohe Pyridiniumsalz (ausgefallenes und Rückstand nach Eindampfen des Pyridins) wird in 1650 ml $H_2O$ und 550 ml Aethanol aufgeschlemmt, mit 100 ml NaOH konz. versetzt und 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Aus der klaren, dunkelbraunen Lösung wird die rohe Dicarbonsäure durch Fällen mit 110 ml konz. HCl als hellbraunes Pulver erhalten. Ausbeute: 16,o g (99 % der Theorie).

Zur Analyse wird eine kleine Probe aus DMF/$H_2O$ (Tierkohle) kristallisiert. Weisse Kristalle. Smp. 350°C.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{12}O_2$ | Ber. | C 71,63 | H 4,51 | % |
| 268,26 | Gef. | C 71,44 | H 4,81 | % |

## 9,1o-Dihydrophenanthren-2,7-dicarbonsäuredimethylester

16,0 g (0,06 Mol) rohe Dicarbonsäure werden in 11 ml $NH_3$-konz. (0,18 Mol) und 150 ml Wasser gelöst und kurze Zeit bis zum Nachlassen des $NH_3$-Geruches erhitzt. Die heisse

Lösung wird unter starkem Rühren in eine siedende Lösung von 30,3 g $AgNO_3$ (0,18 Mol) in 200 ml Wasser rasch eingetropft. Das Silbersalz fällt als hellbrauner Niederschlag aus, der mit Aethanol und Aether gewaschen und 2 Stunden im HV getrocknet wird.

Das Silbersalz wird in 100 ml Benzol aufgeschlemmt, mit 50 ml $CH_3J$ vorsichtig versetzt und anschliessend 2 Std. am Rückfluss gekocht. Abdampfen des überschüssigen $CH_3J$ und des Benzols, Extraktion des entstandenen Breis mit $CH_2Cl_2$ und Filtration des AgJ durch eine P 4 - Glasnutsche gibt nach dem Eindampfen und Trocknen 12,0 g gelben Rückstand. Kristallisation aus Methanol (Tierkohle) führt zu 10,0 g (56,5 %) reinem Dimethylester. Smp. 140-141°C.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{16}O_4$ | Ber. | C | 72,96 | H | 5,41 % |
| 296,31 | Gef. | C | 72,9 | H | 5,6 % |

Die Veresterung von 7,0 g roher Säure mit $H_2SO_4$ konz. in überschüssigem Methanol benötigte 60 Std. Reaktionszeit. Versetzen mit Wasser, Extraktion mit Aether, Waschen und Trocknen der organischen Phase liefern nach Eindampfen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Methanol (Tierkohle) 3,1 g reinen Dimethylester. Smp. 140-141°C.

2,7-Di-hydroxymethyl-9,1o-dihydrophenanthren

11,5 g $LiAlH_4$ werden in 600 ml Aether aufgeschlemmt und mit einer Lösung von 15,8 g Dimethylester in 2800 ml Aether innerhalb 2 Stunden versetzt. Die Temperatur hält sich bei 30-31°C. Es wird 12 Std. am Rückfluss gekocht und das überschüssige $LiAlH_4$ bzw. der gebildete Komplex mit 25 ml Essigester (bzw. 45 ml 1o % HCl/100 ml $H_2O$) zerstört. Waschen der klaren Aetherphase mit $Na_2CO_3$- und NaCl- Lösung, Trocknen über $CaCl_2$ und Eindampfen geben 1o,4 (80,6 %) weissen, kristallinen Rückstand (DS-rein und identisch mit analysenreiner Verbindung).

Für eine Analyse wird aus Benzol/Petroläther umkristallisiert: feine, weisse Nadeln. Smp. 144-144,5°C.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{16}O_2$ | Ber. | C | 79,97 | H | 6,71 | % |
| 240,29 | Gef. | C | 79,8 | H | 6,7 | % |

2,7 Di-chlormethyl-9,1o-dihydrophenanthren

Zu eine Aufschlemmung von 3,75 g Di-hydroxymethyl-derivat in 30 ml Benzol, werden 25 ml $SOCl_2$ in Benzol (1:1) langsam zugetropft. Unter heftiger Gasentwicklung geht der Alkohol in Lösung. Nach 5 Std. Kochen am Rückfluss wird eingedampft, in Aceton aufgenommen (Tierkohle), abfiltriert und wieder eingedampft. Das hellgelbe Produkt (4,25 g) liefert bei der Kristallisation aus Aethanol 2,80 g (64 %) weisse, die Schleimhäute reizende Blättchen. Smp. 140-142°C.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{14}Cl_2$ | Ber. | C | 69,33 | H | 5,09 | Cl | 25,58 % |
| 277,19 | Gef. | C | 69,2 | H | 5,3 | Cl | 25,5 % |

Das NMR-Spektrum bestätigt die Struktur der isolierten Verbindung: zwei scharfe Singulette bei 2,83 ppm (9,1o-Brücke) und 4,58 ppm ($CH_2$-Gruppen), ABX-System im aromatischen Bereich ($H_{4,5}$ 7,79 , $H_{3,6}$ 7,28 und $H_{1,8}$ 7,25 ppm). Die Aufspaltung der $H_{4,5}$-Signale in ein Dublett mit J=12 Hz (ortho-Kopplung) spricht deutlich für freie 3,6-Stellungen, also für 2,7-Stellung der Substituenten.

Chemischer Strukturbeweis vgl. Kap. IV und Kap. VII.4.b).

Kürzlich haben VOEGTLE und STAAB (22) zeigen können, dass, entgegen den in der Literatur gemachten Aussagen (5o), die Chlormethylierung von 9,1o-Dihydrophenanthren in Petroläther selektiv 2,7-Di-chlormethyl-9,1o-dihydrophenanthren ergibt. Nach dieser Methode hergestellte Präparate erwiesen sich als idenstisch (Analyse, Smp., Mischschmelzpunkt, NMR) mit der aus 2,7-Diacetyl-9,1o-dihydrophenanthren gewonnenen Verbindung.

b) Chemischer Beweis der Stellung der Substituenten in 2,7-Di-chlormethyl-9,1o-dihydrophenanthren

2,7-Dimethyl-9,1o-dihydrophenanthren

Katalytische Hydrierung von 27 mg Dichlorverbindung in 25 ml Essigester bei ZT und Normaldruck in Gegenwart von 1o mg Pd/C (1o %) gibt in nahezu quantitativer Ausbeute das Dimethylderivat aus Aethanol in farblosen Nadeln vom Smp.97-99°C. Dieses Präparat erwies sich als identisch mit 2,7-Dimethyl-9,1o-dihydrophenanthren, welches aus dem Rohprodukt der Wurtz-Reaktion isoliert wurde (vgl. c) ).

2,7-Dimethylphenanthren

α) Erhitzen von 15 mg 2,7-Dimethyl-9,1o-dihydrophenanthren mit Pd/C (30 %) auf 300°C während 2 Std. gibt nach Extraktion mit Benzol und Eindampfen des Lösungsmittels, 1o mg weisse Blättchen, die durch Hochvakuumsublimation weiter gereinigt wurden. Smp. 101-102°C (Lit. 101-1o2°C). Mischschmelzpunkt mit Ausgangsverbindung 79-82°C.

β) 115 mg 2,7-Dimethylphenanthrenchinon (hergestellt durch Ullmann-Reaktion mit p-Jod-Toluol und Cu-Pulver (68) und Umsetzung des entstehenden p-Ditolyls (farblose Nadeln, Smp. 121°C) mit Oxalylchlorid (58) )werden mit 115 mg NaCl, 115 mg Zn-Staub und 600 mg $ZnCl_2$ auf einem Metallbad bei 210°C geschmolzen und ca. 10 Minuten auf 300°C gelassen. Das Reaktionsgemisch wird mit 80 ml 1o % HCl versetzt, mit $CH_2Cl_2$ extrahiert, die organische Phase gewaschen,getrocknet und eingedampft. Die 97 mg Rohprodukt werden im Hochvakuum sublimiert: weisse, feine Nadeln.Smp. 1o1-1o2°C. Mischschmelzpunkt mit Präparat α): 1o1-1o2°C.

c) Wurtz-Reaktion mit 2,7-Di-chlormethyl-9,1o-dihydrophenanthren

Die gleichen Versuchsbedingungen, welche bei der analogen Umsetzung in der Metacyclophanreihe angewandt wurden (vgl. Seite 79) bewährten sich auch bei der Cyclisierungsreaktion mit 2,7-Di-chlormethyl-9,1o-dihydrophenanthren (Na/THF/tiefe Temperatur).

48,1 g Dichlorid, gelöst in 450 ml THF, werden innerhalb 66,5 Stunden in eine Lösung von 3 g Tetraphenyläthylen und 16,0 g Na in 800 ml THF eingetropft. Nach 20 und 40 Stunden werden zur Steigerung der Umsetzungsgeschwindigkeit jeweils o,5 g Tetraphenyläthylen und 6 g Na-Draht zugegeben. Entfärben der tiefblauen Lösung mit 3-4 ml $CH_3OH$, Filtration der hellgelben, milchig-trüben Lösung über Hyflo-Supercel und Eindampfen des Lösungsmittels geben 11,6 g Kistallbrei als Rohprodukt, das an Alox chromatographiert wird.

Säule : 100 cm Länge, 4 cm Durchmesser, gefüllt mit 650 g Alox II (Füllhöhe 61 cm). Durchflussgeschwindigkeit des Eluiermittels 220-240 ml/Std.

Substanz : 11,6 g Rohprodukt werden in 200 ml Benzol und 150 ml n-Hexan aufgenommen und gelöst und durch Einrotieren an 37 g Alox I adsorbiert (mehrmals mit n-Hexan aufgenommen und wieder einrotiert).

| Frkt. | Eluiermittel | ml | mg | Aussehen | DS - Befund |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | n-Hexan | 2200 | - | --- | --- |
| 2 | " | 300 | 20 | weiss,fest | 2,7-Dimethyl-9,1o-dihydrophenanthren (XXV) |
| 3 | " | 300 | 10 | " | XXV + Tetraphenyläthylen |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 | n-Hexan | 8870 | 2500 | weiss,fest | Tetraphenyl-äthylen + Tetra-phenyläthan |
| 5 | n-Hexan/0,5 % Essigester | 3250 | --- | --- | --- |
| 6 | " | 1420 | 312 | weiss,fest | offenkettiges Dimere XXVI |
| 7 | " | 120 | --- | --- | --- |
| 8 | " | 1470 | 654 | weiss,fest | Hexahydro[2.2.2] (2,7)phenanthre-nophan (XI) |
| 9 | " | 180 | 9 | " | XI + ? |
| 10 | n-Hexan/1 % Essigester | 1535 | 70 | " | XI + XXVII + ? |
| 11 | " | 2450 | 580 | " | offenkettiges Trimere XXVII |
| 12 | " | 300 | 60 | " | XXVII + XXVIII + ? |
| 13 | " | 1190 | 420 | " | Decahydro[2.2.2.2.2] (2,7)phenanthre-nophan XXVIII |
| 14 | " | 810 | 100 | " | ? |

## 9,1o;9',1o';9'',1o''-Hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan (XI)

Die Verbindung fällt aus $CH_2Cl_2/CH_3OH$ bei der chromatographischen Auftrennung in Form weisser, durchsichtiger Blättchen in DS- und analysenreiner Form an. Smp. 110-112°C.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{48}H_{42}$ | Ber. | C | 93,16 | H | 6,84 % |
| 618,86 | Gef. | C | 92,80 | H | 6,85 % |

Die Randfraktionen (120 mg) werden durch PDC von Spuren Verunreinigungen befreit (Kieselgelplatten PF 254, 1,5 mm, 100 x 20 cm, Eluiermittel Hexan/Essigester 5 %).

MS-, UV- und NMR-Spektren vgl. Kap. IV. Das IR-Spektrum zeigt neben den charakteristischen Absorptionsbanden alkylierter Aromaten keine besondere Merkmale.

## 9,1o;9',1o';9'',1o'';9''',1o''';9'''',1o''''-Decahydro-[2.2.2] (2,7)phenanthrenophan (XXVIII)

Die Fraktion 13 zeigt im DS neben der Hauptkomponente und XXVII noch mehrere Verunreinigungen mit kleinerem $R_f$. 420 mg werden auf Kieselgelplatten (100 x 20 cm) chromatographisch gereinigt (Eluiermittel n-Hexan/Essigester 5 %). Da beim Auftragen sehr kleiner Substanzmengen im DS immer noch zwei dicht nebeneinander liegende Flecken sichtbar sind (im Massenspektrum wurde m/e 824 nachgewiesen = $M^+$ des cyclischen Tetrameren), werden 275 mg nochmals an einer kleinen Säule chromatographiert.

Säule : Länge 16 cm, Durchmesser 1,4 cm. Gefüllt mit 13 g Alox II.

Substanz : 275 mg in Hexan/benzol gelöst und an 1 g Alox I adsorbiert.

Eluiermittel : n-Hexan/Essigester 1,5 %

| Frkt. | ml | mg | Aussehen | DS - Befund |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 110 | - | --- | --- |
| 2 | 170 | 1o | weiss,fest | XXVII |
| 3 | 75 | 25 | " | XXVII + XXVIII |
| 4 | 60 | 30 | " | XXVIII + ? |
| 5 | 90 | 50 | " | XXVIII |
| 6 | 100 | 35 | " | XXVIII + ? |

Fraktion 5 wird aus n-Hexan kristallisiert und liefert weisse Mikrokristalle.Smp. 152-154°C.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{8o}H_{7o}$ | Ber. | C | 93,16 | H | 6,84 % |
| 1o31,44 | Gef. | C | 92,7 | H | 6,8 % |

MS-, UV- und NMR-Spektren vgl. Kap. IV.

2,7-Dimethyl-9,1o-dihydrophenanthren (XXV)

Die 20 mg der Fraktion 2 werden aus Aethanol kristallisiert: 12 mg lange, weisse Nadeln Smp. 98-99°C (Lit. 98-100°C (57) ).

MS- und NMR-Spektren vgl.Kap.IV.

1,2-Di-(7'-Methyl-9',1o'-dihydro-2'-phenanthryl)äthan (XXVI)

100 mg der Fraktion 6 werden aus 180 ml n-Hexan umkristallisiert. Die relativ schwerlösliche Verbindung fällt in glitzernden, farblosen Blättchen aus.Smp. 222-224°C.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{32}H_{30}$ | Ber. | C | 92,71 | H | 7,29 % |
| 414,56 | Gef. | C | 92,82 | H | 7,34 % |

MS-, UV- und NMR-Spektrum vgl. Kap. IV.

Offenkettiges Trimere XXVII

Es gelang nicht, aus Fraktion 13 ein kristallines Produkt zu erhalten. Zur Aufnahme der Spektren wird die Verbindung durch PDC gereinigt (Eluiermittel n-Hexan/Essigester 7 %). Die Substanz dehydriert spontan vor dem Smp. (ca.320°C). Dies geht auch deutlich aus dem MS hervor, wo neben dem Parent-Peak bei m/e 620 auch hohe Spitzen bei m/e 618, 616 und 614 ausgemessen

werden. Ein befriedigendes Analysenresultat für $C_{48}H_{44}$ (620,88 , $C_{ber}$ 92,86 %, $H_{ber}$ 7,14 %) konnte mit der eingesetzten Reinigungsmethode nicht erreicht werden (C-Gehalt ca. 2 % zu tief).

MS-,UV- und NMR-Spektren vgl. Kap. IV.

5. Dehydrierung von 9,1o:9',1o':9'',1o''-Hexahydro-[2.2.2](2,7)-phenanthrenophan (XI)

a) Dehydrierung mit Pd/C

In einem Metallbad werden 15o mg XI, innig mit 200 mg Pd/C 10 % (Fluka puriss.) vermischt, während 2 ½ Stunden auf 31o°C erhitzt. Das rohe Reaktionsprodukt wird in einer Cellulosehülse 2 Stunden mit Benzol extrahiert. Der durch Eindampfen des Lösungsmittels erhaltene, blassgelbe Rückstand wird an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert.

Säule : Länge 13 cm, Durchmesser 11 mm. Gefüllt mit 5,5 g Alox II (Füllhöhe 6 cm).

Substanz : 11o mg in Benzol/Cyclohexan gelöst, an 4oo mg Alox I adsorbiert und getrocknet.

Eluiermittel: n-Hexan/Essigester 0,5 %, ab Fraktion 7 n-Hexan/Essigester 1 % .

| Frkt. | ml | mg | Aussehen | DS-Befund |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 6o | - | - | - |
| 2 | 2o | 6 | weiss,fest | XI |
| 3 | 1o | - | - | - |
| 4 | 7o | 1o | weiss,fest | Tetrahydro[2.2.2](2,7)phenanthrenophan XXXI |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 1o | 3 | weiss,fest | ? |
| 6 | 7o | 3o | " | Dihydro[2.2.2](2,7) phenanthrenophan XXXII |
| 7 | 15 | - | - | - |
| 8 | 13o | 45 | weiss,fest | [2.2.2](2,7)Phenanthrenophan XII |
| 9 | 75 | 2 | " | ? |

---

[2.2.2](2,7)Phenanthrenophan (XII)

Reinigung der Fraktion 8 mit PDC (Eluiermittel n-Hexan/Essigester 5 %) führt zur Isolierung von 20 mg kleiner Prismen. Kristallisation aus $CH_2Cl_2/CH_3OH$. Smp. 270-274°C.

MS-, UV- und NMR-Spektren siehe Kap. V.

Dihydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan (XXXII)

Aus Fraktion 6 werden durch PDC (Eluiermittel n-Hexan/Essigester 5 %) 4 mg gelbliche Mikrokristalle (aus $CH_2Cl_2/CH_3OH$) vom Smp. 284-287°C erhalten.

MS vgl. Kap. V.

Tetrahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan (XXXI)

3 mg der Verbindung XXXI werden durch PDC (gleiches Eluiermittel wie oben) in Form weisser Mikrokristalle (aus $CH_2Cl_2/CH_3OH$) isoliert. Smp. 236-240°C.

MS vgl. Kap. V.

b) Dehydrierung mit NBS

Modellversuch : Phenanthren aus 9,1o-Dihydrophenanthren.

180 mg (1 mMol) Dihydrophenanthren werden in 25 ml $CCl_4$ (dest. über $P_2O_5$) mit 187 mg (1 mMol + 5 % Ueberschuss) NBS (Fluka purum, umkristallisiert aus Wasser) und einer Spur Dibenzoylperoxid (Fluka puriss.) 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Das gewonnene weisse Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert.

Säule : 100 cm Länge, 4 cm Durchmesser, gefüllt mit 280 mg Kieselgel.

Substanz : ca. 230 mg Rohprodukt in $CH_2Cl_2$ gelöst aufgetragen.

Eluiermittel : $CH_2Cl_2$

| Fraktion | ml | mg | Aussehen |
|---|---|---|---|
| 1 | 400 | - | - |
| 2 | 200 | 170 | weiss,fest |
| 3 | 200 | Spuren | weiss,fest |

Fraktion 2 (DS einheitlich) wird aus 3 ml Aethanol umkristallisiert. Die erhaltenen 150 mg weisse Blättchen (Smp. 95-96°C) werden aufgrund der NMR- und UV-Spektren sowie durch Vergleich mit einem authentischen Präparat (Fluka puriss.) als Phenanthren identifiziert.

## Hexabrom-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan (XXXIV)

Aus einer Vielfalt von Versuchen, bei denen Konzentration und Menge an NBS variiert wurden, soll hier ein typischer Ansatz beschrieben werden, bei welchem,neben der Dehydrierung, reproduzierbare Analysenwerte für den berechneten Bromgehalt erreicht werden können.

55 mg Hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan (XI) werden während 3 1/4 Stunden mit 170 mg NBS ( = 9 Aequivalente + 20 %) und einer Spur Dibenzoylperoxid in 50 ml $CCl_4$ am Rückfluss gekocht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird das gelbe Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert.

Säule : 100 cm Länge und 4 cm Durchmesser. Gefüllt mit 250 g Kieselgel.

Substanz : Rohprodukt in $CH_2Cl_2$ gelöst aufgetragen.

Eluiermittel : $CH_2Cl_2$

| Fraktion | ml | mg | Aussehen |
|---|---|---|---|
| 1 | 200 | - | - |
| 2 | 200 | 80 | ölig, w.f., gelblich |
| 3 | 200 | Spuren | ölig |

Fraktion 2 wird in wenig $CH_2Cl_2$ aufgenommen und mit $CH_3OH$ in der Hitze langsam gefällt. Abfiltrieren, Waschen mit Methanol und Trocknen (HV/50°C) gibt 55 mg blassgelbe mikroskopische Prismen. Smp.215-220°C (Zers.)

$C_{48}H_{30}Br_6$ Ber. Br 44,14 %

1086,82 Gef. Br 44,1 / 44,4 / 43,9 %

NMR - Spektrum vgl. Kap.V.

## [2.2.2] (2,7) Phenanthrenophan-trien (XIII)

30 mg der Hexabrom-verbindung XXXIV (Br 44,1 %) werden in 5 ml DMF mit überschüssigem Zn-Staub 30 Minuten am Rückfluss gekocht. Man filtriert vom Zn-Staub sorgfältig ab, versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen Wasser bis zur leichten Trübung, erhitzt erneut zum Sieden und lässt die klare, gelbe, bei 350 nm stark fluoreszierende Lösung stehen. Es fallen feine Mikrokristalle aus, die durch Zentrifugation abgetrennt und durch mehrmaliges Aufnehmen in Aethanol und $CH_2Cl_2$ gereinigt werden. 3 mg leuchtend gelbe Verbindung. Smp. 500°C. Das Produkt färbt sich ab ca. 320°C rot.

MS -, UV- und NMR-Spektren vgl. Kap. V.

## VIII. Z U S A M M E N F A S S U N G

Die Wurtz-Reaktion mit α,α'-Dibrom-m-xylol bei sehr tiefer Temperatur führt zur Isolierung der grossen Ringsysteme [2.2.2.2.2.2.2]-, [2.2.2.2.2.2.2.2.2]- und [2.2.2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan. Eine vergleichende Betrachtung der nun vorliegenden, lückenlosen Reihe carbocyclischer Systeme mit 2 bis 1o Xylyleneinheiten wird anhand der physikalischen Daten, besonders im Hinblick auf die Untersuchung konformativer Effekte, durchgeführt.

[2.2.2.2.2]Metacyclophan und NBS reagieren zu einem Decabrom-[2.2.2.2.2]Metacyclophan, aus dem durch Eliminierungsreaktion mit Zn in DMF die Synthese von [2.2.2.2.2]Metacyclophan-all-trans-pentaen gelingt.

Bei Versuchen zur lichtinduzierten Cyclodehydrierung von [2.2.2.2.2.2] Metacyclophan-all-trans-hexaen zu [12]Coronaphen wird ein stark O-haltiges Produkt unbekannter Struktur erhalten.

Ausgehend von 2,7-Diacetyl-9,1o-dihydrophenanthren gelingt in einer fünfstufigen Synthese die Herstellung von 2,7-Di-chlormethyl-9,1o-dihydrophenanthren. Die Stellung der Substituenten wird auf chemischem Wege und mit Hilfe des NMR-Spektrums bewiesen. Aus dem Rohprodukt einer Wurtz-Reaktion mit diesem Dichlorderivat lassen sich, neben offenkettigen Verbindungen, zwei Glieder einer neuen Verbindungsklasse, der PHENANTHRENOPHANE, isolieren: das Trimere, Hexahydro-[2.2.2] (2,7)phenanthrenophan und das 5o-gliedrige Pentamere, Decahydro-[2.2.2.2.2] (2,7)phenanthrenophan.

Dehydrierung von Hexahydro[2.2.2] (2,7)phenanthrenophan mit Pd/C führt zu [2.2.2] (2,7)Phenanthrenophan. Bei der Umsetzung der gleichen Verbindung mit NBS verlaufen Dehydrierung der 9,1o-Stellungen und Bromierung der aliphatischen Brücken parallel. Die Eliminierungsreaktion mit dem erhaltenen Hexabrom[2.2.2] (2,7)phenanthrenophan führt zu [2.2.2] (2,7)Phenanthrenophantrien.

Versuche zur katalytischen und photochemischen Cyclodehydrierung von [2.2.2] (2,7)Phenanthrenophan-trien zu [12]Coronaphen werden durchgeführt.

Die NMR- und Massenspektren der neuen Metacyclophane und Phenanthrenophane werden eingehend diskutiert.

## IX. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S *


(1) R.Peter & W.Jenny, Helv. 49, 2123 (1966)

(2) A.Kekulé, Bull.Soc.chim.France 2 3, 98 (1865)

(3) A.Kekulé, Liebigs Ann.Chem. 137, 129 (1866)

(4) G.Wittig, Stereochemie, ONTI (1934)

(5) D.Lloyd, Carbocyclic Non-benzenoid Aromatic Compounds (Kapitel 1), Elsevier (1966)

(6) J.W.Armit & R.Robinson, J.chem.Soc. 127, 1604 (1925)

(7) E.Hückel, Z.Physik 70, 204 (1931)

(8) A.Streitwieser, Molecular Orbital Theory, Kapitel 10, J.Wiley & Sons, Inc.New-York/London (1961)

(9) R.Breslow, J.Amer.chem.Soc. 79, 5318 (1957)

(10) J.Thiele, Chem.Ber. 34, 68 (1901)

(11) G.Merling, Chem.Ber. 24, 3108 (1891)

(12) D.P.Craig, J.chem.Soc. 1951, 3175

(13) S.Winstein, J.Amer.chem.Soc. 81, 6524 (1959)

(14) R.Breslow,J.Brown & J.Gajewski, J.Amer.chem.Soc. 89, 4383 (1967)

(15) K.Mislow, J.chem.Physics 20, 1489 (1952)

(16) F.Sondheimer, R.Wolovsky & Y.Amiel, J.Amer.chem.Soc. 84, 274 (1962).

(17) C.A.Coulson & A.Golobiewski, Tetrahedron 11, 125 (1960)

(18) Uebersicht siehe F.Sondheimer, Pure & Appl.Chem. 7, 363 (1963)

(19) L.M.Jackman, F.Sondheimer & al., J.Amer.chem.Soc. 84, 4307 (1962)

(20) Y.Gaoni, A.Melera, F.Sondheimer & R.Wolovsky, Proc.Chem.Soc. 1964, 397

(21) G.Ege & H.Fischer, Tetrahedron 23, 149 (1967)


---

* Es werden die in den Helv.Chim.Acta gültigen Abkürzungen verwendet.

(22) F.Vögtle & H.A.Staab, Chem.Ber. 101, 2709 (1968)
(23) R.Peter, Coronaphene, Dissertation Univ. Basel (1966)
(24) K.Burri & W.Jenny, Helv. 50, 1978 (1967)
(25) K.Burri & W.Jenny, Helv. 50, 2542 (1967)
(26) K.Burri, Synthese höherer Ringsysteme, Dissertation Univ. Bern (1968)
(27) L.Ruzicka, Chemistry & Industry 54, 2 (1935)
(28) J.Dale, J.chem.Soc. 1963, 93
(29) E.Müller & G.Röscheisen, Chem.Ber. 90, 543 (1957)
(30) J.Dale, Angew.Chem. 78, 1070 (1966)
(31) R.Griffin Jr., Chem.Rev. 63, 45 (1963)
(32) C.W.Young & al., Anal.Chem. 23, 709 (1951)
(33) R.Flammang, H.G.Figeys & R.H.Martin, Tetrahedron 24, 1171 (1968)
(34) D.J.Cram, N.L.Allinger & H.Steinberg, J.Amer.chem.Soc. 76, 6132 (1954)
(35) S.J.Cristol & D.C.Lewis, J.Amer.chem.Soc. 89, 1476 (1967)
(36) A.Lüttringhaus & al., Liebigs Ann.Chem. 613, 185 (1958)
G.Schill, Chem.Ber. 98, 2906 (1965)
(37) G.Schill & H.Zollenkopf, Liebigs Ann.Chem. 721, 53 (1969)
(38) M.Pellegrin, Rec.Trav.chim.Pays-Bas 18, 458 (1899)
(39) W.Baker, J.F.W.Mc Omie & J.M.Norman, J.chem.Soc. 1951, 1114
(40) N.L.Allinger, B.J.Gorden, Shih-En Hu & R.A.Ford, J.org.Chemistry 32, 2272 (1967)
(41) H.A.Staab & F.Binnig, Chem.Ber. 100, 293 (1967)
(42) K.Grohmann & F.Sondheimer, J.Amer.chem.Soc. 89, 7119 (1967)
(43) Zusammenfassung siehe: M.Scholz,F.Dietz & M.Mühlstädt, Z.für Chemie 9, 329 (1967)
(44) H.Blaschke & V.Boekelheide, J.Amer.chem.Soc. 89, 2747 (1967)
(45) R.J.de Koch, N.G.Minnard & E.Havinga, Rec.Trav.chim. Pays-Bas, 79, 922 (1960)
(46) A.Schönberg, Präparative organische Photochemie, Springer Verlag 1958

(47) A.Etienne & A.Staehelin, C.r.hebd.Séances Acad.Sci. 234, 1453 (1952)
(48) H.A.Staab, H.Bräunling & K.Schneider, Chem.Ber. 101, 879 (1968)
(49) B.H.Smith, Bridged Aromatic Compounds, Academic Press New York,London (1964)
(50) J.W.Cook & R.W.G.Preston, J.chem.Soc. 1944, 553
(51) N.P.Buu-Hoi & al., Bull.Soc.chim.France 1966, 1667
(52) F.Kröhnke, Angew.Chem. 75, 181 (1963)
(53) A.Burger & E.Mosettig, J.Amer.chem.Soc. 58, 1857 (1936)
(54) A.Burger & E.Mosettig, J.Amer.Chem.Soc. 57, 2731 (1935)
(55) A.Werner, Liebigs Ann.Chem., 321, 248 (1902)
(56) R.Auschütz & G.Schulz, Chem.Ber. 9,1404 (1876)
(57) M.S.Newmann & P.Zeelen, Ohio J.Sci. 65, 187 (1965)
(58) C.Liebermann, Chem.Ber. 44, 1453 (1911)
(59) L.Jackman, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
(60) H.A.Staab, H.Bräunling & K.Schneider, Chem.Ber. 101, 879 (1968)
(61) H.Bräunling, F.Binnig & H.A.Staab, Chem.Ber. 100, 880 (1967)
(62) W.Baker & al., J.chem.Soc. 1951, 1114
(63) H.J.Dauben Jr. & L.L.McCoy, J.Amer.Chem.Soc. 81, 4863 (1959)
(64) B.P.McGrath & J.M.Tedder, Proc.chem.Soc. 1961, 80
(65) Ng.Ph.Buu-Hoi, Liebigs Ann.Chem. 556, 1 (1944)
(66) P.Baumgartner, Dissertation Univ. Bern, in Vorbereitung
(67) J.R.Durland & H.Adkins, J.Amer.chem.Soc. 60, 1501 (1938)
(68) F.Ullmann , Liebigs Ann.Chem. 332, 38 (1904)
(69) E.Clar, Chem.Ber. 72, 1645 (1939)

# C u r r i c u l u m  v i t a e

Am 25. August 1942 wurde ich in Giubiasco/TI als Sohn des Eliseo und der Margrit Paioni-Grauwiler geboren. In Lugano absolvierte ich während 9 Jahren Primar- und Gymnasialschulen, um im Frühjahr 1961 nach vier Jahren Liceo die Maturitätsprüfung Typus B zu bestehen. Im Herbst desselben Jahres immatrikulierte ich mich an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel um im Hauptfach Chemie zu studieren. Nach drei bzw. sechs Semestern bestand ich die beiden Vordiplome mit den Prüfungsfächern organische Chemie, anorganische Chemie und Mathematik bzw. Physik und Botanik. Nach einem dreimonatigen Sprachaufenthalt in England im Herbst 1965, schloss ich mein Grundstudium im Frühjahr 1966 mit dem Diplomexamen in organischer, anorganischer und physikalischer Chemie ab. Nach fünf Monaten Militärdienst, begann ich im November 1966 als Student der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern, unter der Leitung von Herrn Prof.Dr. W. Jenny, mit der Bearbeitung vorliegender Dissertation, die im Sommer 1967 - wiederum infolge Militärdienst - für die Dauer von vier Monaten unterbrochen werden musste.